

TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

**Evaluación de la contaminación del aire en
ambientes internos de viviendas de zonas
urbanas, periurbanas y rurales de la provincia
de Córdoba**

Autora:

Biól. María Florencia Tames

Directora:

Dra. Hebe Alejandra Carreras



**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA**

Córdoba, Argentina

~ 2019 ~

Comisión Asesora

Dra. Mirta Luján Menone – Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras – Universidad Nacional de Mar del Plata - CCT CONICET Mar del Plata

Dr. Martín Gustavo Theumer – Centro de Investigación en Bioquímica Clínica e Inmunología – Universidad Nacional de Córdoba - CCT CONICET Córdoba

Dra. Hebe A. Carreras – Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal – Universidad Nacional de Córdoba - CCT CONICET Córdoba

Defensa oral y pública

Lugar y Fecha:

Calificación:

Tribunal

Firma: Aclaración:

Firma: Aclaración:

Firma: Aclaración:

Dedicatoria

Cerrar ciclos es difícil... complicado... a veces duele, otras veces da miedo... pero mientras estemos bien acompañados, sabremos que estamos transitando por el camino correcto. Lo más importante siempre, es tener la compañía adecuada a lo largo de ese camino y estar seguro de que esa compañía va a seguir ahí siempre, pase lo que pase...

Gracias a mi incondicional familia... ma y pa (desde su estrellita en el cielo), que siempre me alentaron y apoyaron en las decisiones que fui tomando en mi vida... Carli y Gise, por nunca dejarme sola... Marti, por regalarme ese amor tan puro y especial...

A la escalada y la infinidad de momentos vividos, en la pale, la roca o la montaña... Porque gracias a la trepindanga, mi mente se despeja y mi corazón late más fuerte... Escalar libera. Afortunadamente, es interminable la lista de amigos-cordada que tendría para nombrar... Ellos, que cuidan de mi vida mientras una cuerda nos hace uno solo, mientras fluimos juntos por la vida, traspasando el espacio-tiempo con las manos llenas de magnesio y la cabeza revuelta...

A mis amigos becarios del laboratorio, por bancarme los trapos siempre. Un mate, una sonrisa y una palabra de aliento nunca faltaron en el box... Por ellos soy una mejor persona. Gracias por compartir conmigo una partecita de sus vidas.

Y a la Pachamama, por permitirme estar viva y disfrutando de todo lo que nos ofrece, día a día.

Agradecimientos

Al Doctorado en Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional de Córdoba, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional.

A la directora de la Cátedra de Química General de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, de la Universidad Nacional de Córdoba, Dra. Ma. Luisa Pignata, por el espacio brindado en el laboratorio para desarrollar mi tesis.

A la Dra. Hebe Carreras, por dirigir mi trabajo día a día, y siempre mejorarlo. Por acompañarme y por enojarse para luego desenojarse y seguir caminando conmigo, siempre para adelante.

A CONICET por la financiación de mi beca doctoral, gracias a la cual pude llevar adelante mi carrera dedicándole mi tiempo completo a mi formación de postgrado.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto, en especial a la Dra. Delia Aiassa y a la Mg. Virginia Milanesio, por abrirme las puertas de su laboratorio desinteresadamente, enseñándome y ayudándome a tomar las muestras de la zona rural.

A la Universidad Nacional de Mar del Plata, en especial a la Dra. Karina Miglioranza, que me guió en el camino de los POPs, con mucha paciencia y dedicación.

A todas las familias que me abrieron las puertas de sus hogares durante meses enteros, de manera desinteresada y con un gesto de cariño hacia mí muy reconfortante, para poder llevar a cabo los muestreos de la tesis. Dejaron en mí una huella de solidaridad imborrable. Les estaré eternamente agradecida.

A Gi, Andrés, Carito y Caro, por brindarme incondicionalmente su amistad y su cariño.

A Dani, Iván, Nati y Ani, por todos los mates que nos tomamos y las gigantescas ayudas que me brindaron.

A Sole, Nadia, Andrés, Fran, Charly, Gonza, Ale... y todos los amigos que me dió la escalada, y que me tuvieron que escuchar durante todo el tiempo de tesis hablando sobre ella. Sí, me encanta lo que hago... ¿se nota?

Publicaciones derivadas de la Tesis

Tames, M.F.; Tavera Busso, I.; Carreras, H.A. (2019). Método Optimizado para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a material particulado. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 3 (35).

Índice de Contenidos

Índice de Figuras.....	1
Índice de Tablas.....	5
 Siglas y Abreviaturas.....	 8
 Resumen.....	 13
Palabras clave.....	14
 Abstract.....	 15
Key words.....	16
 Introducción.....	 17
El aire y la contaminación.....	17
Historia de los estudios sobre contaminación del aire.....	17
Situación en América Latina y Argentina.....	18
Clasificación de contaminantes.....	19
Material particulado.....	20
Contaminación del aire y salud humana.....	22
Calidad del aire en ambientes internos.....	24
Análisis de riesgos.....	27
Hipótesis General.....	29
Objetivo General.....	30
Objetivos Particulares.....	30

Capítulo 1: Evaluación cuali-cuantitativa de la concentración de material particulado en el interior de viviendas.....	31
1.1 Introducción.....	31
1.1.1 Objetivos Generales.....	32
1.1.2 Objetivos Específicos.....	32
1.2 Materiales y Métodos.....	32
1.2.1 Sitios de muestreo.....	32
1.2.2 Toma de muestras.....	34
1.2.2.1 Muestreo activo.....	34
1.2.2.2 Muestreo pasivo.....	35
1.2.3 Determinación de la concentración de PM _{2.5} y PM _{>2.5}	36
1.2.4 Análisis estadísticos.....	36
1.3 Resultados.....	37
1.3.1 Concentración de PM.....	37
1.3.1.1 PM _{>2.5}	37
1.3.1.2 PM _{2.5}	38
1.3.2 Características de las viviendas.....	39
1.3.3 Relación entre PM y las características de las viviendas.....	43
1.3.3.1 PM _{>2.5}	43
1.3.3.2 PM _{2.5}	44
1.3.4 Variables meteorológicas.....	46
1.4 Discusión.....	47
1.5 Conclusiones.....	50
Capítulo 2: Análisis de la composición elemental del material particulado.....	51

2.1	Introducción.....	51
2.1.1	Objetivo General.....	52
2.1.2	Objetivos Particulares.....	52
2.2	Materiales y Métodos.....	52
2.2.1	Sitios de muestreo y toma de muestras.....	52
2.2.2	Extracción inorgánica de PM _{2.5}	52
2.2.3	Extracción inorgánica de TSP.....	53
2.2.4	Determinación de la composición elemental.....	53
2.2.5	Análisis estadísticos.....	54
2.2.6	Factor de Enriquecimiento.....	54
2.3	Resultados.....	55
2.3.1	Composición elemental de PM _{2.5}	55
2.3.2	Composición elemental de TSP.....	57
2.3.3	FE para PM _{2.5}	60
2.3.4	FE para TSP.....	61
2.4	Discusión.....	62
2.5	Conclusiones.....	66
Capítulo 3: Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en diferentes fracciones de material particulado colectado en el interior de viviendas.....		68
3.1	Introducción.....	68
3.1.1	Objetivo General.....	70
3.1.2	Objetivos Particulares.....	70
3.2	Materiales y Métodos.....	70
3.2.1	Sitios de muestreo y toma de muestras.....	70

3.2.2 Extracción de compuestos orgánicos.....	71
3.2.2.1 PM _{>2.5}	71
3.2.2.2 PM _{<1} + fase gaseosa.....	71
3.2.2.3 TSP.....	71
3.2.3 Composición de HAPs.....	72
3.2.4 Control de calidad.....	72
3.2.5 Identificación de fuentes de HAPs.....	73
3.2.6 Análisis estadísticos.....	74
3.3 Resultados.....	74
3.3.1 Desarrollo de metodología para la cuantificación de HAPs.....	74
3.3.2 HAPs en muestras de PM _{>2.5}	77
3.3.3 HAPs en muestras de PM _{<1} y fase gaseosa.....	78
3.3.4 HAPs en muestras de TSP.....	80
3.3.5 Identificación de fuentes de HAPs.....	81
3.4 Discusión.....	83
3.4.1 Desarrollo de metodología para la cuantificación de HAP.....	83
3.4.2 Concentración de HAPs en PM.....	85
3.4.3 Identificación de fuentes de HAPs.....	86
3.5 Conclusiones.....	88
 Capítulo 4: Concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el interior de viviendas.....	 89
4.1 Introducción.....	89
4.1.1 Objetivo General.....	90
4.1.2 Objetivos Particulares.....	90

4.2 Materiales y Métodos.....	90
4.2.1 Zona de muestreo.....	90
4.2.2 Toma de muestras.....	91
4.2.3 Extracción de POPs.....	91
4.2.3.1 PM _{>2.5}	91
4.2.3.2 PM _{<1} y fase gaseosa.....	92
4.2.4 Detección.....	92
4.2.5 Control de calidad.....	92
4.2.6 Análisis estadísticos.....	93
4.3 Resultados.....	93
4.4 Discusión.....	96
4.5 Conclusiones.....	99
 Capítulo 5: Genotoxicidad de extractos orgánicos.....	100
5.1 Introducción.....	100
5.1.1 Objetivo General.....	101
5.1.2 Objetivos Particulares.....	101
5.2 Materiales y Métodos.....	101
5.2.1 Sitios de muestreo y toma de muestras.....	101
5.2.2 Extracción de compuestos orgánicos.....	102
5.2.3 Preparación y selección de pools de compuestos orgánicos.....	102
5.2.4 Ensayo de genotoxicidad.....	103
5.2.5 Análisis de imágenes y estadísticos.....	104
5.3 Resultados.....	104

5.3.1	Parámetros de genotoxicidad.....	104
5.3.1.1	Zonas de muestreo.....	104
5.3.1.2	Períodos de muestreo.....	105
5.3.2	Tipos de cometa.....	105
5.3.2.1	PM _{>2.5}	105
5.3.2.2	PM _{<1} +FG.....	106
5.3.2.3	TSP.....	107
5.4	Discusión.....	108
5.5	Conclusiones.....	111
Capítulo 6: Análisis de índices de riesgo carcinogénico para HAPs, POPs y metales presentes en el interior de viviendas.....		112
6.1	Introducción.....	112
6.1.1	Objetivo General.....	113
6.1.2	Objetivos Particulares.....	113
6.2	Materiales y Métodos.....	113
6.2.1	Sitios de muestreo y toma de muestras.....	113
6.2.2	Análisis de riesgo carcinogénico.....	114
6.3	Resultados.....	115
6.3.1	Análisis de riesgo carcinogénico en metales.....	115
6.3.2	Análisis de riesgo carcinogénico total por exposición a HAPs....	116
6.3.3	Análisis de riesgo por exposición a POPs.....	118
6.4	Discusión.....	120
6.5	Conclusiones.....	122

Capítulo 7: Conclusiones generales y consideraciones finales.....	123
Referencias Bibliográficas.....	125
Anexos.....	148
Anexo 1: Encuesta para relevamiento de características de los hogares muestreados.....	148
Anexo 2: Tablas de Autovectores correspondientes al Capítulo 4.....	150

Índice de Figuras

Introducción

Figura 1: Distribución de las partículas en la atmósfera según su tamaño y composición general (Modificado de: Watson y Chow, 2000).....20

Figura 2: Material particulado y su llegada a las diferentes zonas del tracto respiratorio en el cuerpo humano (Modificado de: EPA, 2018).....22

Figura 3: Principales fuentes de contaminantes en ambientes internos. 1: chimeneas, velas e inciensos; 2: pasar la aspiradora y limpiar; 3: fumar; 4: mascotas; 5: macetas de plantas; 6: insectos, radón y metano; 7: cocción; 8: aparatos a gas; 9: combustible almacenado; 10: vehículos; 11: pinturas, solventes, etc.; 12: humidificadores; 13: cortinas y alfombras; 14: ropa de cama y mobiliario; 15: computadoras/impresoras; 16: aires acondicionados; 17: hobbies; 18: peceras; 19: duchas; 20: aire externo; y 21: aislamiento (Fuente: Phalen y Phalen, 2013).....25

Capítulo 1: Evaluación cuali-cuantitativa de la concentración de material particulado en el interior de viviendas

Figura 1.1: Zonas de muestreo seleccionadas para la toma de muestras de PM. En Córdoba Capital se destacan la zona urbana (en rojo) de la zona periurbana (en azul).....32







Figura 1.2: Puntos de muestreo en la ciudad de Córdoba Capital. : muestreo activo y pasivo en la zona urbana; : muestreo pasivo en la zona periurbana; : muestreo activo y pasivo en periferia; : muestreo pasivo en periferia;  : controles externos.....33





Figura 1.3: Puntos de muestreo en la zona rural. : puntos de muestreo pasivo y activo. : puntos de muestreo sólo pasivo. : control externo; : zonas ocupadas por empresas acopiadoras de granos.....34

Figura 1.4: Esquema representativo del sistema de muestreo utilizado para coleccionar muestras de $PM_{<1}$ + fase gaseosa, $PM_{2.5}$ y $PM_{>2.5}$35

Figura 1.5: Esquema de los frascos de deposición total utilizados para el muestreo pasivo de TSP.....36

Figura 1.6: Concentración de $PM_{>2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada período de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.....	37
Figura 1.7: Concentración de $PM_{>2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada zona de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.....	37
Figura 1.8: Concentración de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada período de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.....	38
Figura 1.9: Concentración de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada zona de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.....	38
Figura 1.10: Características meteorológicas de cada zona y período de muestreo. 1: período invernal; 2: período estival; A: zona urbana; B: zona periurbana; C: zona rural.....	46

Capítulo 2: Análisis de la composición elemental del Material Particulado

Figura 2.1: Asociaciones entre las zonas de muestreo y las concentraciones de la composición elemental en $PM_{2.5}$	57
Figura 2.2: Asociaciones entre las zonas de muestreo y las concentraciones de la composición elemental en TSP.....	59
Figura 2.3: Factor de Enriquecimiento obtenido para la composición elemental del $PM_{2.5}$ de la zona urbana (A), periurbana (B) y rural (C).....	60
Figura 2.4: Factor de Enriquecimiento obtenido para la composición elemental del TSP de la zona urbana (A), periurbana (B) y rural (C).....	61

Capítulo 3: Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en diferentes fracciones de material particulado colectado en el interior de viviendas

Figura 3.1: Curva de emisión/absorción de fenantreno, utilizada para determinar los valores óptimos del compuesto para el armado del programa final.....	75
Figura 3.2: Programa de corrida utilizado para la detección y cuantificación de HAPs mediante HPLC.....	75

Figura 3.3: Cromatogramas de un estándar de HAPs 10 ppb (a) y de una muestra de material particulado extraída con la metodología propuesta (b).....	76
--	----

Figura 3.4: HAPs en PM _{>2.5} de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.....	78
--	----

Figura 3.5: HAPs en PM _{<1} de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.....	79
--	----

Figura 3.6: HAPs en TSP de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.....	81
--	----

Capítulo 4: Concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes en el interior de viviendas

Figura 4.1: Ubicación de los puntos de muestreo en la zona rural. Las estrellas indican la ubicación de industrias cerealeras.....	91
---	----

Figura 4.2: Concentración de POPs en muestras de PM _{>2.5} colectadas en los períodos estival e invernal.....	94
--	----

Figura 4.3: Análisis de Componentes Principales realizado con POPs analizados en PM _{>2.5} (A) y en PM _{<1} + fase gaseosa (B), discriminando sitios de muestreo.....	95
--	----

Figura 4.4: Concentración de POPs en muestras de PM _{>2.5} (A) y PM _{<1} +fase gaseosa (B), en los dos grupos de viviendas muestreadas. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas entre los grupos ($p < 0,05$).....	96
--	----

Capítulo 5: Genotoxicidad de extractos orgánicos

Figura 5.1: Clasificación de los cometas de acuerdo al porcentaje de ADN en la cola.....	104
---	-----

Figura 5.2: Totales acumulados de cada tipo de cometa, obtenido a partir de células tratadas con pooles de PM _{>2.5} de acuerdo cada la zona y período de muestreo (media \pm EE).....	106
---	-----

Figura 5.3: Totales acumulados de cada tipo de cometa en células tratadas con pooles de PM _{<1} y fase gaseosa, en cada zona y período de muestreo (media \pm EE).....	107
---	-----

Figura 5.4: Totales acumulados de cada tipo de cometa en células tratadas con pooles de TSP, en cada zona y período de muestreo (media \pm EE).....	108
--	-----

Índice de Tablas

Introducción

Tabla 1: Principales contaminantes del aire interior y sus fuentes de emisión (Modificado de: Jacobson, 2002).....	26
---	----

Capítulo 1: Evaluación cuali-cuantitativa de la concentración de material particulado en el interior de viviendas

Tabla 1.1: Características generales de las viviendas muestreadas.....	39
Tabla 1.2: Características de los ocupantes de las viviendas muestreadas.....	40
Tabla 1.3: Características edilicias de las viviendas muestreadas.....	41
Tabla 1.4: Hábitos de limpieza de las viviendas muestreadas.....	42
Tabla 1.5: Concentración de $PM_{>2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada zona y período de muestreo, con respecto a las características de cada vivienda.....	43
Tabla 1.6: Concentración de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) en cada zona y período de muestreo, con respecto a las características de cada vivienda.....	44
Tabla 1.7: Comparación de la concentración de PM en diferentes lugares del mundo.....	48

Capítulo 2: Análisis de la composición elemental del material particulado

Tabla 2.1: Límites de detección y de cuantificación (ppb) de los elementos cuantificados.....	53
Tabla 2.2: Composición elemental de $PM_{2.5}$ en los diferentes períodos, de acuerdo a cada zona de muestreo.....	55
Tabla 2.3: Autovectores para la composición elemental de $PM_{2.5}$ obtenidos con PCA.....	56
Tabla 2.4: Composición elemental de TSP en los diferentes períodos, de acuerdo a cada zona de muestreo.....	58
Tabla 2.5: Autovectores para la composición elemental de TSP obtenidos con PCA.....	59

Capítulo 3: Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en diferentes fracciones de material particulado colectado en el interior de viviendas

Tabla 3.1: Estructura de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios para la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA), y algunas de sus características químicas.....	68
Tabla 3.2: Cocientes entre HAPs calculados y sus valores de referencia correspondientes.....	73
Tabla 3.3: Tiempos de retención de los HAPs medidos, con sus respectivas longitudes de absorción y emisión, límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ), porcentaje de recuperación y coeficiente de variabilidad (% CV).....	76
Tabla 3.4: Concentración de los HAPs cuantificados en PM _{>2.5} (ng/m ³), por período de muestreo particionando por zona de muestreo.....	77
Tabla 3.5: Concentración de HAPs cuantificados en PM _{<1} y fase gaseosa (ng/m ³) ± EE, por período de muestreo particionando por zona de muestreo.....	78
Tabla 3.6: Concentración de los HAPs cuantificados en TSP (μg/m ² ·día), por período de muestreo particionando por zona de muestreo.....	80
Tabla 3.7: Cocientes entre HAPs cuantificados en PM _{>2.5}	81
Tabla 3.8: Cocientes entre HAPs cuantificados en PM _{<1} + fase gaseosa.....	82
Tabla 3.9: Cocientes entre HAPs cuantificados en TSP.....	82
Tabla 3.10: Comparación de la metodología resultante para la extracción de HAPs con la TO-13 de la US EPA.....	83

Capítulo 4: Concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el interior de viviendas

Tabla 4.1: Concentración promedio de POPs (pg/m ³) en las diferentes fracciones de PM analizadas ± EE.....	93
---	----

Capítulo 5: Genotoxicidad de extractos orgánicos

Tabla 5.1: Parámetros medidos en los cometas obtenidos a partir de células tratadas con pools orgánicos de las diferentes fracciones particuladas, de acuerdo a las zonas de muestreo (media \pm EE).....105

Tabla 5.2: Parámetros medidos en los cometas obtenidos a partir de células tratadas con pools orgánicos de las diferentes fracciones particuladas, de acuerdo a los períodos de muestreo (media \pm EE).....105

Capítulo 6: Análisis de índices de riesgo carcinogénico para HAPs, POPs y metales presentes en el interior de viviendas

Tabla 6.1: Riesgo promedio de cáncer por exposición a metales determinados en PM_{2.5}.....115

Tabla 6.2: Riesgo total de cáncer por exposición a metales determinados en PM_{2.5}, en diferentes grupos etarios.....116

Tabla 6.3: Riesgo de cáncer por exposición determinados en PM_{<1} + fase gaseosa.....116

Tabla 6.4: Riesgo total de cáncer por exposición a HAPs determinados en PM_{<1} y fase gaseosa, en diferentes grupos etarios.....117

Tabla 6.5: Riesgo de cáncer por exposición a HAPs determinados en PM_{>2.5}.....117

Tabla 6.6: Riesgo total de cáncer por exposición a HAPs determinados en PM_{>2.5}, en diferentes grupos etarios.....118

Tabla 6.7: Riesgo de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{<1} + fase gaseosa de la zona rural.....118

Tabla 6.8: Riesgo total de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{<1} + fase gaseosa de la zona rural, en diferentes grupos etarios.....119

Tabla 6.9: Riesgo de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{>2.5} de la zona rural.....119

Tabla 6.10: Riesgo total de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{>2.5} de la zona rural, en diferentes grupos etarios.....120

Siglas y Abreviaturas

Ace: Acenafteno.

ACN: Acetonitrilo.

ADN: Ácido desoxirribonucleico.

ANOVA: Análisis de la varianza.

Ant: Antraceno.

AT: Averaging Time. En español: tiempo promedio.

B(a)P: Benzo(a)pireno.

B(ah)a: Benzo(a,h)antraceno.

B(b)F: Benzo(b)fluoranteno.

B(ghi)P: Benzo(g,h,i)perileno.

B(k)F: Benzo(k)fluoranteno.

BW: Body weight. En español: Peso corporal.

CA: Compound concentration. En español: Concentración del compuesto.

CHAPs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos derivados de la combustión.

CLO: Clordano.

CV: Coeficiente de variación.

DCM: Diclorometano.

DDT: Dicloro difenil tricloroetano.

DGC: Test a posteriori Di Rienzo, Guzmán y Casanoves.

DiB(ah)A: Dibenzo(a,h)antraceno.

DMSO: Dimetilsulfóxido.

EC: Ensayo cometa.

ED: Exposure duration. En español: Duración de la exposición.

EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid. En español: Ácido etilendiaminotetraacético.

EE: Error estándar.

EF: Exposure frequency. En español: Frecuencia de exposición.

END: Endosulfán.

ET: Exposure time. En español: Tiempo de exposición.

FE: Factor de enriquecimiento.

Fen: Fenantreno.

FG: Fase gaseosa.

FL: Fluorescencia.

Fla: Fluoranteno.

Flu: Fluoreno.

GC: Gas chromatography. En español: Cromatografía gaseosa.

HAP: Hidrocarburo aromático policíclico.

HCH: Hexaclorohexano.

HPLC: High Performance Liquid Chromatography. En español: cromatografía líquida de alta eficiencia.

IAQ: Indoor Air Quality. En español: calidad del aire interior.

IARC: International Agency for Research on Cancer. En español: Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer.

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. En español: espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente.

IF: Intake factor. En español: Factor de ingesta.

IR: Inhalation rate. En español: Tasa de inhalación.

IUR: Inhalation unit risk. En español: Unidad de riesgo por inhalación.

LADD: Lifetime average daily dose. En español: Dosis diaria promediada por vida.

LHAPs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo peso molecular.

LMPA: Low melting point agarose. En español: agarosa de bajo punto de fusión.

LOD: Limit of detection. En español: Límite de detección.

LOQ: Limit of quantification. En español: Límite de cuantificación.

LPM: Litros por minuto.

MS: Mass Spectrometry. En español: espectrometría de masas.

Naf: Naftaleno.

NMPA: Normal melting point agarose. En español: agarosa de punto de fusión normal.

NO_x: Óxidos de nitrógeno.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

PBDE: Polybrominated diphenyl ether. En español: éter de bifenilo polibromado.

PBS: Phosphate-buffered saline. En español: Buffer fosfato salino.

PCA: Principal Component Analysis. En español: Análisis de componentes principales.

PCB: Polychlorinated biphenyl. En español: Bifenilo policlorado.

PHAPs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos de alto peso molecular.

Pir: Pireno.

PM: particulate matter. En español: material particulado.

PM_{<1}: Material particulado de diámetro aerodinámico menor a 1 micrómetro.

PM_{>2.5}: Material particulado de diámetro aerodinámico mayor a 2,5 micrómetros.

PM₁₀: Material particulado de diámetro aerodinámico menor a 10 micrómetros.

PM_{2.5}: Material particulado de diámetro aerodinámico menor a 2,5 micrómetros.

POP: Persistent Organic Pollutant. En español: contaminante orgánico persistente.

PUF: Polyurethane foam. En español: espuma de poliuretano.

R: Riesgo de exposición específico.

R²: Coeficiente de determinación.

SF: Slope factor. En español: Factor de pendiente.

TEF: Toxic equivalency factor. En español: Factor de equivalencia tóxica.

TSP: Total Suspended Particulate. Es español: material particulado total.

US EPA: United States Environmental Protection Agency. En español: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

UV: Ultravioleta.

VOC: Volatile organic compounds. En español: compuestos orgánicos volátiles.

Resumen

El material particulado (PM) es una compleja mezcla de partículas sólidas y líquidas, con diferente composición. Su tamaño está directamente relacionado con la toxicidad de tales partículas, ya que mientras más pequeñas sean, pueden penetrar más profundamente en las vías respiratorias y alcanzar los alveolos pulmonares. Asimismo, la toxicidad de estas partículas está asociada a los compuestos que llevan adsorbidos en su superficie, muchos de ellos mutagénicos y carcinogénicos. En los últimos años se ha avanzado considerablemente en el estudio de la exposición de las personas a contaminantes atmosféricos urbanos, pero muy pocas investigaciones se han enfocado en el estudio de la calidad del aire en interiores, a pesar de que es allí donde el ser humano pasa entre 75 y 100 % de su tiempo. En la presente investigación se identificaron los principales contaminantes asociados a material particulado colectado en el interior de viviendas ubicadas en diferentes zonas de la provincia de Córdoba, se estimó el riesgo de exposición del humano y se evaluó su capacidad genotóxica. Se seleccionaron tres zonas de muestreo en la provincia de Córdoba, caracterizadas por diferentes fuentes predominantes de emisión de contaminantes: urbana (con intenso tránsito vehicular), periurbana (con abundante vegetación natural y menor flujo de tránsito vehicular) y rural (con actividad agrícola intensiva). En cada zona se seleccionaron diez viviendas, en las que se colectaron diferentes fracciones de PM: material particulado total (TSP) mediante muestreo pasivo, y $PM_{>2.5}$, $PM_{2.5}$ y $PM_{<1}$ más fase gaseosa mediante muestreo activo. El muestreo se realizó tanto durante períodos cálidos como fríos. En cada vivienda se tomaron datos sobre sus características edilicias, cantidad de habitantes, tipo de calefacción, etc. Se determinó la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) mediante HPLC en las muestras de TSP, $PM_{>2.5}$ y $PM_{<1}$ y se realizó un análisis de la composición elemental mediante ICP en las muestras de TSP y $PM_{2.5}$. Con los extractos orgánicos de TSP, $PM_{>2.5}$ y $PM_{<1}$ se analizó además la fragmentación del ADN mediante el ensayo cometa (EC) y se calcularon índices de riesgo carcinogénico. Finalmente se analizó la concentración de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en muestras de $PM_{<1}$ y $PM_{>2.5}$ colectadas en la zona rural. Se encontraron mayores concentraciones de PM durante el período estival y en la zona rural, tanto para $PM_{>2.5}$ como para $PM_{2.5}$, lo cual puede explicarse por las características particulares de las viviendas de esta zona ya que, por ejemplo, la mayoría tenía mascota. Asimismo, los mayores niveles de partículas en el período estival podrían relacionarse con el hecho de que en este período hay mayor ingreso de PM desde el exterior ya que es más frecuente que las viviendas mantengan sus ventanas abiertas. Respecto de la

composición elemental, se observaron mayores concentraciones de elementos de la corteza terrestre en la zona rural, mientras que los elementos de origen antropogénico fueron más abundantes en las zonas urbana y periurbana. Las mayores concentraciones de HAPs correspondieron al período frío y a la zona periurbana. Esto indicaría que las fuentes de emisión internas son más importantes que el aporte desde el exterior durante el período frío. Por otro lado, los mayores niveles en zonas periurbanas podrían relacionarse con el aporte de estos compuestos desde el exterior, considerando que las viviendas en esta zona abren más frecuentemente las ventanas que las ubicadas en zonas urbanas. En relación a los POPs, se observaron diferencias estacionales marcadas entre los dos períodos analizados, lo cual podría deberse a posibles diferencias en la degradación de los compuestos ya sea por temperaturas como por exposición a rayos UV, así como su empleo diferencial en distintos períodos del año, tanto dentro como fuera de los hogares. Los resultados del EC demostraron que la zona urbana y el período cálido presentaron mayores niveles de compuestos orgánicos genotóxicos. Los análisis de riesgo revelaron, como era de esperar, que los grupos etarios de mayor edad son los que presentan más riesgo carcinogénico, debido al mayor tiempo de exposición. Los resultados obtenidos sugieren que la exposición a partículas en ambientes internos representa un riesgo para la población, que se adiciona al que ya presenta por exponerse a contaminantes en ambientes externos. Esta exposición es particularmente preocupante en todas las zonas analizadas durante el período estival, ya que son las condiciones en las que aumentan considerablemente los niveles de PM con mayor concentración de compuestos genotóxicos.

Palabras clave

Provincia de Córdoba; ambientes internos; material particulado; genotoxicidad; índices de riesgo carcinogénico.

Abstract

Particulate matter (PM) is a complex mixture of solid and liquid particles, with different composition. Its size is directly related to the toxicity of such particles, because as particle size diminishes, they can penetrate deeper into the respiratory tract and reach the pulmonary alveoli. Also, the toxicity of these particles is associated with the compounds that are adsorbed on their surface, many of them mutagenic and carcinogenic. In recent years, considerable progress has been made in the study of human exposure to urban air pollutants, but very little research has focused on the study of indoor air quality, despite the fact that is there where the human elapses between 75 and 100 % of their time. In the present investigation, an attempt was made to characterize the main pollutants associated with PM collected inside homes located in different areas of Córdoba province, to estimate the risk of human exposure and evaluate their genotoxic capacity. Three sampling zones were selected in the province, characterized by different predominant pollutant emissions sources: urban (with intense vehicular traffic), peri-urban (with abundant natural vegetation and lower flow of vehicular traffic) and rural (with intensive agricultural activity). In each zone ten to thirteen homes were selected, in which different PM fractions were collected: total particulate matter (TSP) by passive sampling, and $PM_{>2.5}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{<1}$ plus gas phase by active sampling. The sampling was carried out during both warm and cold periods. In each home, data were taken on its building characteristics, number of inhabitants, type of heating, etc. The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was determined by HPLC in TSP, $PM_{>2.5}$ and $PM_{<1}$ samples, and an analysis of the elemental composition was performed by ICP in TSP and $PM_{2.5}$ samples. With the organic extracts of TSP, $PM_{>2.5}$ and $PM_{<1}$, was also carried out a comet assay (CA) and carcinogenic risk indexes were calculated. Finally, the concentration of persistent organic pollutants (POPs) in samples of $PM_{<1}$ and $PM_{>2.5}$ collected in the rural area was analyzed. Higher concentrations of PM were found during the summer period and in the rural area, both for $PM_{>2.5}$ and $PM_{2.5}$, which can be explained by the particular characteristics of the houses in this area since, for example, most had pet. Likewise, the higher levels of particles in the summer period could be related to the fact that in this period there is a greater income of PM from the outside, since it is more frequent for households to keep their windows open. Regarding the elemental composition, higher concentrations of elements of the earth's crust were observed in the rural area, while elements of anthropogenic origin were more abundant in urban and peri-urban areas. The highest concentrations of PAHs corresponded to the cold period and the peri-urban area.

This would indicate that the internal emission sources are more important than the contribution from the outside during the cold period. On the other hand, higher levels in peri-urban areas could be related to the contribution of these compounds from the outside, considering that the houses in this area open windows more frequently than those located in urban areas. In relation to the POPs, marked seasonal differences were observed between the two periods analyzed, which could be due to possible differences in the degradation of the compounds either due to temperatures as well as exposure to UV rays, as well as their differential use in different periods of the year, both inside and outside of houses. The results of the CA showed that the urban area and the warm period had higher levels of genotoxic organic compounds. The risk analyzes revealed, as expected, that the older age groups are those with the highest carcinogenic risk, due to the longer exposure time. The results obtained suggests that exposure to particles indoors represents a risk for the population, which is added to the one that already presents by exposing themselves to pollutants outdoors. This exposure is of particular concern in all the areas analyzed during the summer period, since these are the conditions in which the levels of PM with a higher concentration of genotoxic compounds increase considerably.

Key Words

Córdoba province; indoors; particulate matter; genotoxicity; carcinogenic risk index.

Introducción

“La dosis hace al veneno.” (Paracelso, 1538)

El aire y la contaminación

La contaminación atmosférica es ‘la presencia de contaminantes en el aire que interfieren con el bienestar o con la salud humana o que producen otros efectos ambientales perjudiciales’ (EPA, 2007). Entonces, la contaminación del aire ocurre cuando gases o partículas se acumulan en una concentración lo suficientemente alta como para causar daño directo o indirecto a humanos, plantas, animales, otras formas de vida, ecosistemas, estructuras u obras de arte (Jacobson, 2002).

Historia de los estudios sobre contaminación del aire

Antes del siglo XX, la contaminación del aire era estudiada sólo como un inconveniente legal. Sin embargo, como las regulaciones eran débiles y las complicaciones de salud asociadas con la contaminación del aire no eran conocidas ni estudiadas, los problemas raramente eran mitigados (Jacobson, 2002).

A nivel mundial, la contaminación del aire se convirtió en una preocupación oficial desde que se publicó la Ley Británica de Aire Limpio en 1956, promulgada luego de una serie de episodios graves registrados en Londres en 1952 que ocasionaron un marcado aumento de la mortalidad y admisiones hospitalarias, así como reclamos en compañías de seguros (Greenbaum, 2003; Pope III, 2004; Chen et al., 2007; Anderson, 2009).

Más adelante, en Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (US EPA, por sus siglas en inglés) emitió el Documento de Criterios en 1969, que resumía los hallazgos de estudios sobre efectos en la salud relacionados con la exposición a material particulado (PM, por sus siglas en inglés), material particulado total y dióxido de azufre (SO₂; Greenbaum, 2003). Esto condujo al establecimiento de la Ley de Aire Limpio en 1970, seguida de los primeros Estándares Nacionales de Calidad del Aire (Greenbaum, 2003; Chen et al., 2007). Al mismo tiempo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció un estándar para los niveles de partículas suspendidas, seguido de una guía para los niveles de partículas ambientales (Anderson, 2009).

Situación en América Latina y Argentina

En América Latina, los primeros reportes en los que se evidenció una preocupación por la contaminación del aire datan de inicios de 1950. Las universidades y dependencias de los ministerios de salud fueron los organismos que realizaron las primeras mediciones de contaminación en el aire (Korc y Sáenz, 1999).

La situación actual en cuanto a las inversiones y capacidades de cada país para el monitoreo del aire son muy dispares. Por un lado, están los países con buena capacidad de monitoreo tales como Brasil, Chile y México. Luego están aquellos países con limitada capacidad de monitoreo, como Argentina, Colombia, Costa Rica, Cuba, Ecuador, Perú y Venezuela; y finalmente otros con mínima capacidad de monitoreo tales como Guatemala, Nicaragua y Uruguay (Korc y Sáenz, 1999). Sin embargo, en los últimos años se han incrementado los estudios sobre calidad de aire en zonas urbanas de América Latina, así como también está aumentando su participación en la proposición de soluciones a los problemas de contaminación del aire a nivel mundial (Korc y Sáenz, 1999).

En Argentina, la contaminación del aire se ha convertido en un problema preocupante para la salud y bienestar de la población en las últimas décadas. Uno de los principales indicadores de emisión de contaminantes a la atmósfera es el crecimiento de la población, especialmente en las zonas urbanas. Esto es así porque el incremento poblacional trae como consecuencia un mayor consumo de energía, mayor número de vehículos automotores y crecimiento de la planta industrial (OMS, 2013). Más aún, la localización inadecuada de industrias y la escasa disponibilidad de espacios verdes sumado al creciente parque automotor, sugieren un empobrecimiento de la calidad del aire en los próximos años.

En 1973 se aprobó la Ley Nacional N° 20.284, titulada ‘Norma para la prevención de los recursos del aire’, que regula a todas aquellas fuentes capaces de emitir contaminantes atmosféricos ubicadas en jurisdicción federal y en la de las provincias que adhieran a la misma. En esta ley se estableció un límite máximo de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas totales en suspensión (TSP) como promedio mensual máximo. Más adelante, en 1994 se establecieron los principios básicos sobre los que deben establecerse nuevas normativas, tales como la gestión y eliminación de PCBs o la gestión integral de residuos de origen industrial y de actividades de servicio, pero no se agregaron ni modificaron los límites de contaminantes criterio anteriormente especificados. Por lo tanto, aunque esto ha servido de base para la

formulación de leyes provinciales, la información ha quedado desactualizada. Por ello, no hay leyes nacionales en Argentina que regulen los niveles de PM₁₀ o PM_{2.5}.

En la provincia de Córdoba, adherida a la Ley Nacional 20.284, se reglamentó durante el 2017 la Resolución Provincial N° 105 del Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos, que establece los límites para diferentes tamaños de partículas. Se especifica una media máxima de 50 µg/m³ de PM₁₀ para un año, de 150 µg/m³ para 24 h y una media máxima de 35 µg/m³ de PM_{2.5} para 24 h.

Clasificación de contaminantes

Según su origen, los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar en primarios, emitidos directamente a la atmósfera desde una fuente, tales como las partículas de carbono emitidas por escapes de automóviles o el dióxido de azufre emitido por centrales eléctricas. Por el contrario, los contaminantes secundarios no se emiten como tales, sino que se forman dentro de la atmósfera por reacciones entre gases y/o partículas. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico, formados respectivamente a partir del dióxido de azufre y la oxidación del dióxido de nitrógeno, son ejemplos de contaminantes secundarios (Harrison et al., 2016).

Existen algunos contaminantes atmosféricos cuyas concentraciones se controlan en programas de monitoreo ambiental, ya que son tóxicos en bajas concentraciones, se bioacumulan y son persistentes o bien son cancerígenos (UNEP, 2004). Entre estos contaminantes podemos mencionar SO₂, CO, TSP, material particulado de diámetro aerodinámico menor a 10 µm (PM₁₀), O₃ y NO_x. Éstos son conocidos como contaminantes criterio, para los cuales existen normas de calidad del aire en muchos países y ciudades. La finalidad de estas normas es proteger la salud humana (normas primarias), así como el bienestar del ser humano y los ecosistemas (normas secundarias; Gutiérrez et al., 1997).

Dentro de los contaminantes criterio, el PM es de gran importancia porque tiene la capacidad de afectar no sólo el clima sino también la salud y calidad de vida de los seres vivos en general y de los humanos en particular, dado que las partículas pueden ingresar a los pulmones, llegar incluso a los alvéolos y al torrente sanguíneo; además en su superficie pueden llevar adsorbidos compuestos potencialmente mutagénicos y cancerígenos.

Material particulado

Las partículas microscópicas que están en suspensión en la atmósfera son producidas por procesos naturales y por el humano, tanto intencional como involuntariamente. El polvo suspendido por el viento, el humo de los incendios forestales y el material volcánico son ejemplos de partículas producidas naturalmente, mientras que el escape de los automóviles y el humo causado por la generación de energía son ejemplos de partículas antropogénicas (Kouimtzis y Samara, 1995). Estas se denominan en conjunto como aerosol o material particulado (PM).

El PM transportado por el aire representa una mezcla compleja de sustancias orgánicas e inorgánicas, además de esporas, bacterias y virus. De acuerdo a su tamaño se clasifican en: TSP; partículas menores a 10 μm ; partículas menores a 2,5 μm y partículas menores a 0,1 μm (**Figura 1**). Las partículas más pequeñas, en general, se forman a partir de la conversión de gas a partícula o bien por condensación de gases. Por el contrario, las partículas más grandes son emitidas como tales desde fuentes primarias o bien son resuspendidas por el viento. Estas partículas están constituidas mayoritariamente por elementos de la corteza terrestre (Maroni et al., 1995).

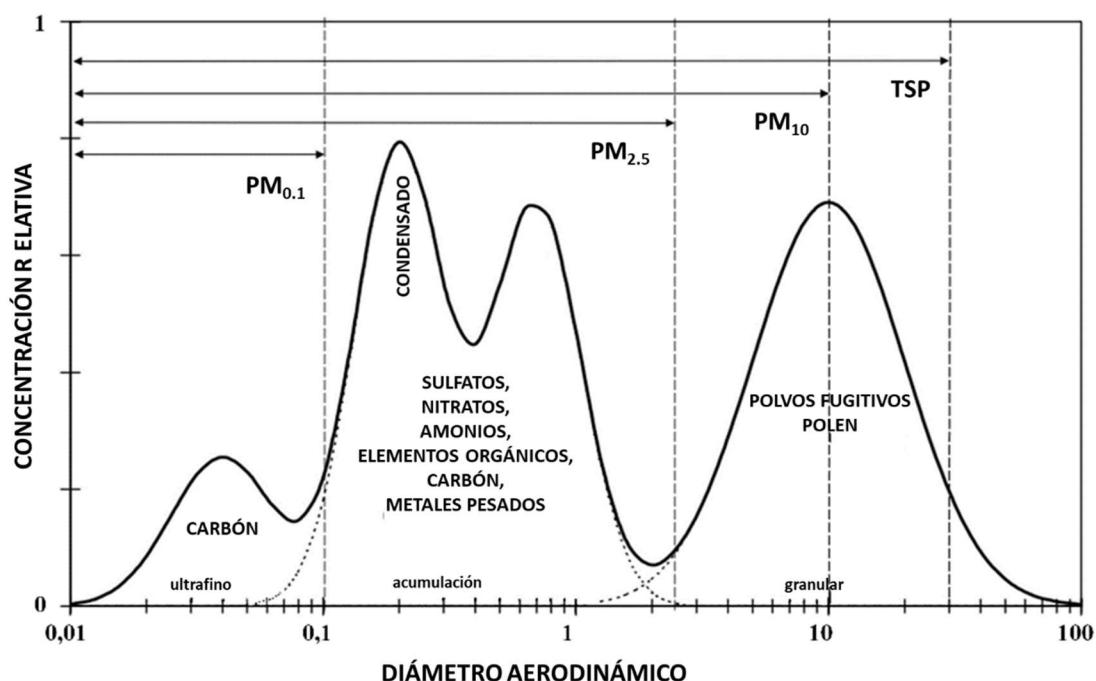


Figura 1: Distribución de las partículas en la atmósfera según su tamaño y composición general (Modificado de: Watson y Chow, 2000).

Se denominan aerosoles primarios a aquellos emitidos directamente en forma de partículas a partir de fuentes tales como centrales eléctricas, motores de vehículos, etc. Los aerosoles secundarios, en cambio, se refieren a partículas formadas en la atmósfera por condensación de vapores o gases como resultado de reacciones químicas (Kouimtzis y Samara, 1995). Una vez que los aerosoles están en la atmósfera, su tamaño, número y composición química se modifican por varios mecanismos hasta que finalmente son eliminados por procesos naturales.

De acuerdo a sus fuentes de emisión, los aerosoles se clasifican en naturales y antropogénicos. Sin embargo, hay aerosoles cuyas fuentes son más difíciles de identificar, como los aerosoles provenientes de la quema de biomasa y la resuspensión de polvo del suelo (Kouimtzis y Samara, 1995).

La concentración de PM en la atmósfera puede modificarse por causa de variables meteorológicas a diferentes escalas, desde una escala global, en donde las partículas originadas en el desierto del Sahara se depositan en el continente americano, hasta una escala local, en donde los vientos y la temperatura modifican la concentración de partículas *in situ*. Además, a escala urbana aparecen los climas de los doseles o ‘canopias urbanas’ (Oke, 1987), que son las distintas capas en atmósferas urbanas, formadas no sólo por las capas atmosféricas ubicadas por debajo de las más altas edificaciones, sino también por los pisos superiores de éstos. En estas canopias urbanas también influyen la geometría de calles y edificaciones, materiales y color de las construcciones, así como el factor de apertura a la insolación directa, que es la capacidad de ingreso del sol a través de las edificaciones (Romero et al., 2010). El viento y las precipitaciones influyen en los procesos de lavado de la atmósfera y remoción de PM, mientras que la velocidad y dirección de los vientos favorecen la dispersión de los contaminantes (Seinfeld y Pandis, 1998; Ramos-Herrera et al., 2010). Además, las altas temperaturas en capas bajas de la atmósfera durante la época invernal crean condiciones que pueden elevar las concentraciones de contaminantes, mientras que la combinación de edificios altos, asfalto y superficies de concreto, contribuyen a crear las islas urbanas de calor, aumentando la concentración de contaminantes atmosféricos en niveles superficiales (de Miranda et al., 2012).

Para caracterizar aerosoles en estudios de calidad del aire urbano, tanto de ambientes externos como internos, es importante conocer la composición elemental, ya que la presencia de metales en el PM urbano puede deberse a actividades industriales, resuspensión de polvo

de los caminos, producción de áridos, incineración de basura y combustión de carbón (Mugica et al., 2002; He et al., 2016; Izhar et al., 2016). Los vehículos son también una fuente importante de sustancias inorgánicas durante los procesos de combustión, transporte, corrosión de partes metálicas y el escape de los motores (Pernigotti et al., 2016).

En nuestro país los estudios relativos al PM en suspensión son escasos y muchos se han realizado en la ciudad de Buenos Aires (Bogo et al., 2003; Bocca et al., 2006; Fujiwara et al., 2011). Si bien estos datos constituyen antecedentes muy valiosos, la situación no es extrapolable a otras ciudades del interior, debido a que, por su ubicación al lado del Río de la Plata, en esta ciudad no se acumulan contaminantes, tal como ocurre en ciudades mediterráneas (Bogo et al., 2003; Vasconcellos et al., 2011).

En la ciudad de Córdoba, estudios previos demostraron una alta concentración de PM₁₀, fundamentalmente en la zona del microcentro y el análisis de la composición de estas partículas reveló que las fuentes de emisión son principalmente vehiculares (Carreras y Pignata, 2001; Wannaz et al., 2006; García Ferreyra y Carreras Arancibia, 2008). Por otro lado, se ha demostrado también que los niveles de metales pesados asociados al PM están relacionados con la incidencia de enfermedades respiratorias en la población infantil (Carreras et al., 2009). Estos estudios proveen valiosa información sobre cuáles son los niveles y características de contaminantes en ambientes externos. Sin embargo, hasta la fecha no se han abordado estudios relativos a la calidad del aire en ambientes internos.

Contaminación del aire y salud humana

Numerosos estudios han aportado evidencia científica suficiente que demuestran los graves riesgos para la salud asociados con la contaminación del aire, la cual afecta a millones de habitantes tanto de megaciudades como de zonas rurales (Kouimtzi y Samara, 1995). Si bien la mayoría de estos estudios se han centrado en la contaminación del aire en ambientes externos, los estudios más recientes demuestran una preocupación creciente por la calidad del aire en ambientes internos, que es donde las personas transcurren en promedio el 70-80 % de su tiempo, ya sea en el trabajo o en el hogar (Bräuner et al., 2011).

De acuerdo a su tamaño, las partículas presentan diferentes efectos en la salud de los seres humanos (**Figura 2**). Las partículas más grandes son generalmente atrapadas en las vías respiratorias superiores y rápidamente eliminadas a través de la tos, estornudos o deglución.

Las partículas más pequeñas, por el contrario, pueden alcanzar el tracto faríngeo y las finas y ultrafinas pueden llegar a los alveolos pulmonares e incluso atravesar la barrera alveolo-capilar, alcanzar el torrente sanguíneo y extravasarse a los tejidos circundantes (Ny y Lee, 2011). De hecho, las partículas finas no se eliminan fácilmente y al depositarse en las vías respiratorias ocasionan problemas pulmonares y cardíacos, más aún si las partículas llevan adsorbidos compuestos tóxicos, como metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).

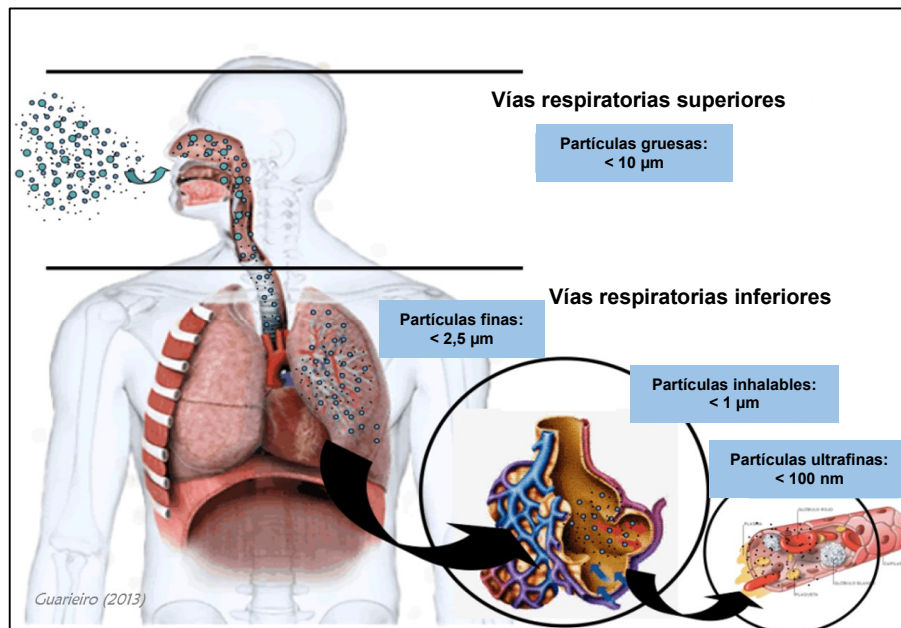


Figura 2: Material particulado y su llegada a las diferentes zonas del tracto respiratorio en el cuerpo humano (Modificado de: EPA, 2018).

Como consecuencia de la exposición a contaminantes, se pueden presentar efectos en la salud a corto plazo, como por ejemplo irritación de los ojos, la nariz y la garganta, dolores de cabeza, mareos y fatiga, tras una exposición aguda (EPA, 2018). Otras consecuencias pueden aparecer tras varios años de producida una o varias exposiciones. Estos efectos son en general más graves e inhabilitantes y pueden incluso ocasionar la muerte. Entre ellos podemos mencionar afecciones respiratorias como asma y bronquitis, alergias, enfermedades cardíacas y diversos tipos de cáncer, como cáncer de pulmón o de hígado (EPA, 2018). Una de las consecuencias más graves de la exposición a contaminantes, son las interacciones de estos compuestos con el ADN, lo cual puede provocar mutaciones y derivar finalmente en cáncer.

Calidad del aire en ambientes internos

Debido a que las personas pasan la mayor parte de su tiempo en el interior de edificaciones, ya sea en los trabajos, escuelas o en sus hogares, es útil examinar la composición y la calidad del aire interior (Jacobson, 2002). La calidad del aire en ambientes internos se refiere a la calidad del aire dentro y alrededor de edificios y estructuras, especialmente en lo que se refiere a la salud y la comodidad de los ocupantes del edificio (EPA, 2018). De esta forma, conocer y controlar los niveles de contaminantes presentes en ambientes internos, puede contribuir a reducir los efectos que ocasionan en la salud la exposición a fuentes de contaminantes en el aire interior, que incluyen tanto el aire exterior como emisiones propias de los ambientes internos (**Figura 3**). Los contaminantes externos ingresan por infiltración, ventilación natural y ventilación forzada. La infiltración es un intercambio de aire natural a través de grietas y fugas, marcos de puertas y ventanas, chimeneas, conductos de ventilación, ductos, conductos de tuberías y tomas de corriente. La ventilación natural es el intercambio de aire resultante de la apertura o cierre de ventanas o puertas para mejorar la circulación del aire; y la ventilación forzada es el intercambio de aire resultante del uso de ventiladores o acondicionadores de aire de toda la casa (Masters, 1998). Por otra parte, las personas con sus actividades pueden ingresar contaminantes en los ambientes internos desde el exterior en sus ropas y calzado. Algunos de estos compuestos, una vez que están en el interior, a veces se disipan rápidamente debido a la falta de radiación ultravioleta para degradarlos, como por ejemplo el NO₂ y el O₃ (Masters, 1998).

Existe una infinidad de fuentes de emisión de contaminantes en ambientes internos, entre ellas podemos mencionar el uso de estufas, calentadores, alfombras, chimeneas alimentadas con leña, humo de tabaco, escape de automóviles en cocheras, materiales de construcción y aislamiento, entre otras (Jacobson, 2002; **Tabla 1**). La concentración de un contaminante atmosférico en el interior depende de una serie de factores (Maroni et al., 1995) tales como el volumen de aire contenido en el espacio interior, la tasa de producción o liberación del contaminante, la tasa de eliminación del contaminante a través de reacciones químicas, filtración o sedimentación, la tasa de intercambio de aire desde la atmósfera exterior y la concentración del contaminante en ambientes externos adyacentes. La concentración de contaminantes también varía con el tiempo y la intensidad y duración de la actividad que emite las partículas (Maroni et al., 1995). En el ambiente interior, debido al pequeño volumen de mezcla, incluso la liberación de cantidades relativamente pequeñas de un

contaminante puede producir una alta concentración que afecte al bienestar humano (Maroni et al., 1995).

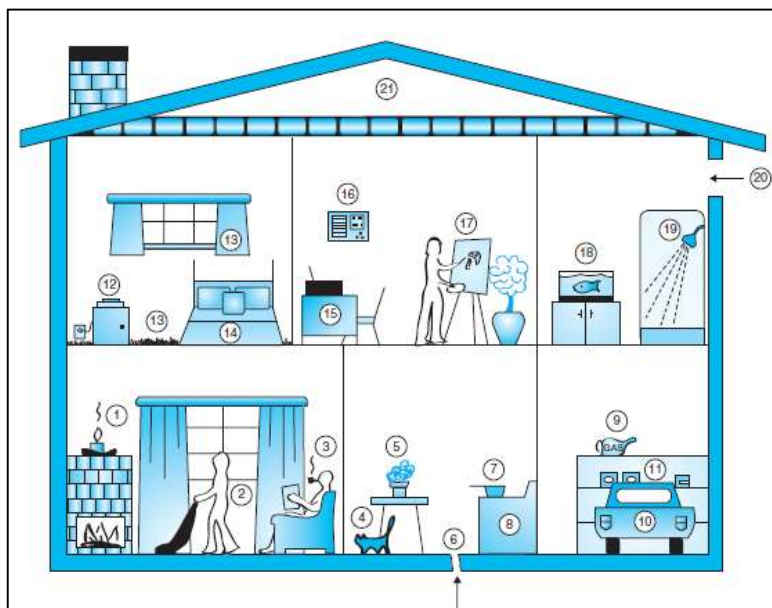


Figura 3: Principales fuentes de contaminantes en ambientes internos. 1: chimeneas, velas e inciensos; 2: pasar la aspiradora y limpiar; 3: humo de cigarrillo; 4: mascotas; 5: macetas de plantas; 6: insectos, radón y metano; 7: cocción; 8: aparatos a gas; 9: combustible almacenado; 10: vehículos; 11: pinturas, solventes, etc.; 12: humidificadores; 13: cortinas y alfombras; 14: ropa de cama y mobiliario; 15: computadoras/impresoras; 16: aires acondicionados; 17: hobbies; 18: peceras; 19: duchas; 20: aire externo; y 21: aislamiento (Fuente: Phalen y Phalen, 2013).

No puede dejar de mencionarse que el humo de tabaco representa a la fecha una de las principales causas de la contaminación del aire en interiores (Maroni et al., 1995). Mientras los fumadores están expuestos al humo de manera directa, los no fumadores que comparten el mismo espacio están expuestos a mayores concentraciones de componentes del humo del tabaco, especialmente partículas respirables, CO y varias sustancias orgánicas conocidas o sospechosas de ser carcinógenas. Este humo está formado por una mezcla de más de 4.000 compuestos particulados y gases, de los cuales al menos 50 son carcinógenos confirmados (Jacobson, 2002).

La presencia humana y sus actividades producen cambios adicionales en la atmósfera interna; así, por ejemplo, la actividad metabólica reduce la concentración de O₂ y aumenta la del CO₂; la respiración, sudoración y varios otros procesos aumentan la cantidad de vapor de agua en el aire interior, etc. Si la tasa de ventilación es baja, las concentraciones de CO₂ y vapor de agua pueden elevarse por encima de los niveles recomendados (Maroni et al., 1995).

El suelo sobre el que se construye una edificación puede también contener contaminantes volátiles que ingresan al edificio a través de fisuras y otras aberturas en el armazón del mismo (Maroni et al., 1995). Por ejemplo, el radón no se considera un contaminante en ambientes externos, pero sí es considerado un contaminante peligroso para la salud por acumularse en espacios internos (Jacobson, 2002).

Tabla 1: Principales contaminantes del aire interior y sus fuentes de emisión (Modificado de: Jacobson, 2002).

Contaminante	Fuentes de emisión
Gases	
- Dióxido de carbono (CO ₂)	Actividad metabólica, combustión, escape del garaje, humo de cigarrillo.
- Monóxido de carbono (CO)	Calderas, calentadores de gas o kerosene, estufas a gas, estufas a leña, chimeneas, humo de tabaco, escape de garaje, aire exterior.
- Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Aire exterior, escape de garaje, estufas a kerosene y gas, estufas a leña, humo de tabaco.
- Ozono (O ₃)	Aire exterior, fotocopiadoras, filtros de aire electrostáticos.
- Dióxido de azufre (SO ₂)	Aire exterior, estufas a kerosene, estufas a gas y aparatos que usan carbón.
- Formaldehído (CH ₂ O)	Aglomerados de madera, aislamiento, mobiliario, paneles, madera contrachapada, alfombras, azulejos de techo, humo de tabaco.
- Compuestos orgánicos volátiles (VOC)	Adhesivos, solventes, materiales de construcción, aparatos de combustión, pinturas, barnices, humo de tabaco, desodorizantes, cocina, alfombras, muebles, cortinas.
- Radón	Difusión desde el suelo.
Partículas de aerosol	
- Alérgenos	Polvo de la casa, animales domésticos, insectos, polen.
- Asbestos	Materiales ignífugos, aislamiento.
- Esporas fúngicas	Suelo, plantas, alimentos, superficies internas.
- Bacterias, virus	Personas, animales, plantas, aires acondicionados.
- HAPs	Quema de combustibles, humo de tabaco.
- Otros	Resuspensión, humo de tabaco, estufas de leña, chimeneas, aire exterior.

Los problemas de contaminación en los ambientes internos tienen causas comunes tales como un entorno inadecuadamente limpio o mantenido, ventilación insuficiente, contaminantes emitidos por fuentes *in situ* y actividades dentro del edificio, contaminación de fuentes externas y contaminación biológica.

La identificación de las fuentes y la evaluación de sus contribuciones relativas puede ser un proceso complicado debido a la presencia de múltiples fuentes internas, que pueden variar de una edificación a otra, así como a las incertidumbres asociadas con la estimación del impacto de las fuentes externas en el ambiente interno (Yocom, 1982; Koutrakis et al., 1992).

Las partículas estudiadas en ambientes internos han sido predominantemente aquellas menores a 2 μm , resultantes del consumo de cigarrillos o de emisiones de los aparatos de combustión. Sin embargo, las partículas más grandes producidas por resuspensión de fibras, polvo, caspa de animales y humanos y esporas de moho constituyen la segunda forma más común de contaminación en ambientes internos (EPA, 1987).

La Organización Mundial de la Salud no ha ignorado el problema de la exposición a contaminantes en ambientes internos y ha destacado desde su primera publicación en 1987 que los lineamientos desarrollados deben ser aplicados tanto para ambientes internos como externos, salvo en ambientes laborales que poseen sus propias normativas (OMS, 2010). Esta falta de diferenciación entre la exposición en distintos ambientes se da porque, aunque los sitios de exposición influyen sobre el tipo y concentración del contaminante, no afectan directamente las relaciones exposición-efecto. Las normas tampoco aplican a concentraciones altas de corta duración que pueden resultar de accidentes o desastres naturales (OMS, 2000).

Finalmente, es importante destacar que las regulaciones están desarrolladas para compuestos individuales, pero los efectos de las mezclas de compuestos químicos pueden ser aditivos, sinérgicos o antagonistas. En general, el conocimiento sobre estas interacciones es rudimentario (OMS, 2000).

Análisis de riesgos

La medición de contaminantes en ambientes internos y su toxicidad son esenciales para determinar los riesgos de exposición de los habitantes. Por ello, no sólo es importante medir las concentraciones de los posibles contaminantes, sino que también es necesario estimar los riesgos para la salud que éstos conllevan. En este punto es interesante notar que la concentración del contaminante es el valor numérico de la cantidad de un compuesto individual por unidad de aire durante un período de tiempo, mientras que la exposición es el producto de la concentración del contaminante por el tiempo que una persona de determinadas características está en contacto con ese compuesto (Morawska et al., 2013). Estos dos conceptos, si bien están íntimamente relacionados, son diferentes.

La metodología de evaluación de riesgos permite conocer los niveles de riesgo por exposición a diferentes contaminantes en concentraciones conocidas. Esta es una

herramienta ampliamente utilizada en las ciencias ambientales y de la salud, para estimar la probabilidad de efectos adversos en la salud de las personas, como consecuencia de la exposición a diferentes agentes químicos, físicos o biológicos, bajo circunstancias específicas (EPA, 2011). El objetivo principal de la evaluación de riesgos para la salud, entonces, es relacionar el nivel de peligrosidad con el riesgo de la población expuesta desde un punto de vista cuantitativo y por lo tanto proveer de bases para el manejo de tales riesgos (Morawska et al., 2013).

Hipótesis General

La concentración y composición química del material particulado presente en el interior de las viviendas representa un riesgo para la salud de las personas que las habitan, al superar los estándares de exposición diaria permitidos.

Objetivo General

Caracterizar los principales contaminantes asociados a material particulado, presentes en el interior de viviendas ubicadas en diferentes zonas de la provincia de Córdoba, estimar el riesgo de exposición del humano y evaluar su capacidad genotóxica.

Objetivos Particulares

- a) Desarrollar una metodología válida para coleccionar partículas en suspensión de diferentes tamaños en el interior de viviendas ubicadas en diferentes zonas de la provincia de Córdoba, con predominio de diferentes fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos.
- b) Evaluar variaciones estacionales en la masa y composición de cada fracción de material particulado.
- c) Caracterizar la composición química inorgánica de las muestras coleccionadas de PM_{2.5} y TSP.
- d) Determinar concentración y composición de HAPs en muestras de PM_{<1} y fase gaseosa, PM_{>2.5} y TSP coleccionadas en el interior de las viviendas.
- e) Determinar la presencia de contaminantes orgánicos persistentes en muestras de PM_{<1} y fase gaseosa, y PM_{>2.5} coleccionadas en el interior de las viviendas ubicadas en una zona agrícola.
- f) Analizar mediante ensayo cometa la capacidad genotóxica de extractos orgánicos obtenidos de PM coleccionados en el interior de las viviendas.
- g) Estimar el riesgo total de exposición del humano a los compuestos identificados, mediante la utilización de un índice de riesgo que tenga en cuenta el efecto aditivo de los contaminantes determinados.

Capítulo 1: Evaluación cuali-cuantitativa de la concentración de material particulado en el interior de viviendas

1.1 Introducción

El tamaño es una de las características más importantes del PM, ya que determina la distancia a la que pueden ser transportadas y por lo tanto establece la extensión a la que se depositan y migran, así como los efectos en el ambiente y en la salud de las personas. Como el único objeto físico que posee un diámetro simple es una esfera estándar, rígida y lisa, y las partículas generalmente poseen formas irregulares y complejas, se utiliza una relación entre las partículas y su diámetro aerodinámico equivalente para poder estudiarlas. Por ello, el tamaño de las partículas generalmente se determina en función de su diámetro aerodinámico, que es el diámetro físico de una partícula esférica de densidad estándar (1 g/m^3), rígida y lisa, que tiene la misma velocidad de sedimentación final en el aire (en condiciones de laboratorio) que la partícula en cuestión (Phalen y Phalen, 2013).

Los efectos adversos del PM en la salud dependen tanto del tamaño de la partícula, como de su superficie expuesta, número y composición química (Costa y Dreher, 1997; Guthrie, 1997; Prahalad et al., 1999; Ghio, 2004). Por lo tanto, una mayor concentración de PM en ambientes internos no significa necesariamente un mayor riesgo para la salud, ya que en este balance también interviene la composición química de las partículas.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció estándares de valores máximos para el PM en ambientes externos, teniendo en cuenta sus efectos en salud humana. Así se estableció una media máxima en 24 h de $25 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ y anual de $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (OMS, 2006). Además, la EPA estableció una media máxima en 24 h de $35 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ y de $15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ como media máxima anual (EPA, 2013). Basándose en esta última reglamentación es que la provincia de Córdoba estableció una media máxima en 24 h de $35 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Boletín Oficial de la Provincia de Córdoba, 2017).

1.1.1 Objetivos Generales

- Caracterizar fracciones de material particulado en suspensión con diferente tamaño ($PM_{2.5}$ y $PM_{>2.5}$) en el interior de viviendas ubicadas en distintas zonas de la provincia de Córdoba.
- Evaluar variaciones estacionales en la concentración y composición de $PM_{2.5}$ y $PM_{>2.5}$.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Poner a punto una metodología para coleccionar diferentes fracciones de partículas en suspensión en ambientes internos, en dos estaciones distintas.
- Evaluar la relación e influencia entre las características de las viviendas y la concentración de las distintas fracciones de PM presentes en el aire interno.

1.2 Materiales y Métodos

1.2.1 Sitios de muestreo

Se seleccionaron tres zonas de muestreo en la provincia de Córdoba, caracterizadas por diferentes fuentes predominantes de emisión de contaminantes (**Figura 1.1**).

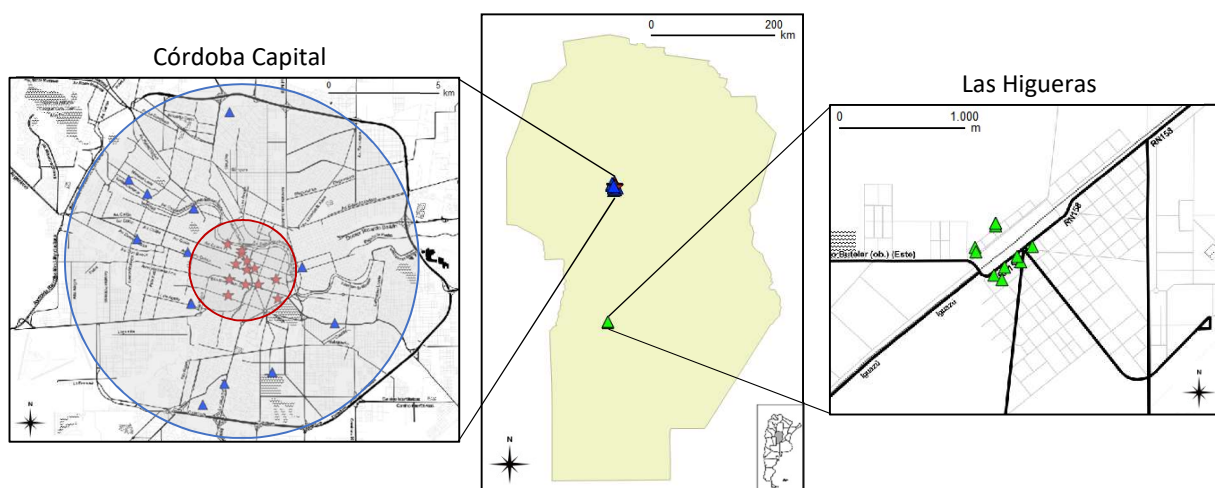


Figura 1.1: Zonas de muestreo seleccionadas para la toma de muestras de PM. En Córdoba Capital se destacan la zona urbana (en rojo) de la zona periurbana (en azul).

- Zona urbana: microcentro de Córdoba Capital, con escasa vegetación, la principal fuente de emisión de contaminantes es el tránsito vehicular.
- Zona residencial: área periurbana en la ciudad, caracterizada por abundante vegetación natural y menor intensidad de tránsito vehicular en relación con el centro de la ciudad.

- Zona agrícola: área rural en Las Higueras, provincia de Córdoba, con actividad agrícola intensiva y presencia de industrias cerealeras.

En cada una de estas zonas se seleccionaron de 10 a 13 viviendas, en las que se colectaron muestras de TSP de manera pasiva durante 28 días. En 5 viviendas de cada zona se colectaron además muestras de $PM_{<1}$ + fase gaseosa, $PM_{2.5}$ y $PM_{>2.5}$ de manera activa cada 7 días. Para la selección de los hogares, se tuvo en cuenta que su utilización sea exclusivamente para vivienda familiar, es decir, quedaron excluidos los espacios empleados para oficinas o comercios. El muestreo se realizó en el período frío (junio a agosto) y se repitió en el período cálido (octubre a diciembre), durante un año en las zonas rural y periurbana, y un año y medio en la zona urbana. En las **Figuras 1.2 y 1.3** se observa en detalle la ubicación de los puntos de muestreo, en la ciudad de Córdoba y en Las Higueras, respectivamente.

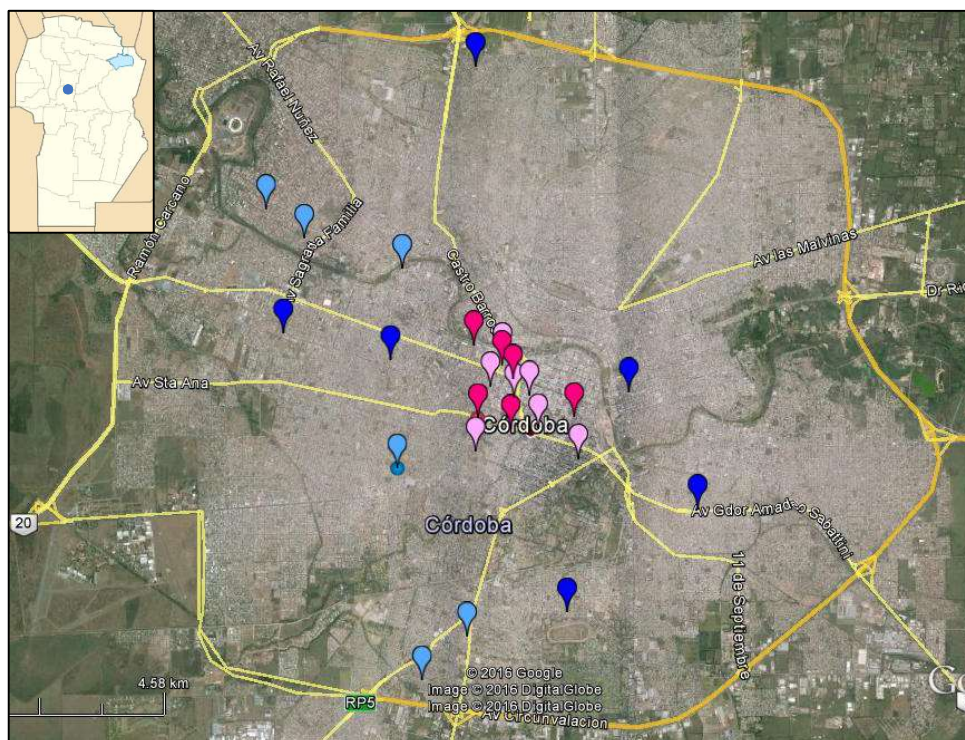


Figura 1.2: Puntos de muestreo en la ciudad de Córdoba Capital. ♥: muestreo activo y pasivo en la zona urbana; ♥: muestreo pasivo en la zona urbana; ♥: muestreo activo y pasivo en la zona periurbana; ♥: muestreo pasivo en la zona periurbana; ♥ ♥: controles externos.



Figura 1.3: Puntos de muestreo en Las Higueras. 📍: puntos de muestreo pasivo y activo. 📍: puntos de muestreo sólo pasivo. ●: control externo; 📦: zonas ocupadas por empresas acopiadoras de granos.

Antes de comenzar el muestreo, en cada hogar se realizó una encuesta a sus ocupantes a fin de obtener información sobre número y edad de cada uno de ellos, presencia de fumadores, tipo de combustible utilizado para cocinar, tipo de calefacción, empleo de aerosoles, insecticidas o aromatizantes, etc. Además, se registró la altura de la vivienda respecto del suelo y la distancia a la principal fuente de emisión de partículas (avenida, área de cultivo o área verde), entre otros (**Anexo 1**).

1.2.2 Toma de muestras

1.2.2.1 Muestreo activo

Semanalmente y durante todo el período de muestreo, se colectaron muestras de manera activa utilizando impactadores Harvard. Para ello, los muestreadores fueron conectados a una bomba que generaba una corriente de aire con un flujo de 12 a 18 litros por minuto (LPM), muestreando un promedio de 142 m³ de aire por filtro. Las muestras dentro de cada zona fueron tomadas en simultáneo, y entre cada zona fueron tomadas sucesivamente. Al ingresar al impactador, las partículas mayores de 2,5 µm quedan atrapadas en un disco de 32 mm de diámetro de espuma de poliuretano (PUF, McMaster-Carr #86195K11 pink) que

previamente fue acondicionado con lavados sucesivos de agua tridestilada y detergente no iónico, alcohol y diclorometano (DCM), mientras que las menores a $2,5\ \mu\text{m}$ son desviadas por la misma corriente de aire hacia los costados y quedan atrapadas en los filtros de teflón de 47 mm de diámetro con $1,0\ \mu\text{m}$ de poro (*Zefluor*, Millipore), previamente secados en estufa a $65\ ^\circ\text{C}$ durante al menos 72 h. Finalmente, el aire pasa activamente a través de un frasco de vidrio que contiene carbón activado granulado pro-análisis de 0,5 a 1,0 mm de diámetro (*Cicarelli*), en el que queda atrapado el $\text{PM}_{<1}$ y algunos compuestos en fase gaseosa (**Figura 1.4**).

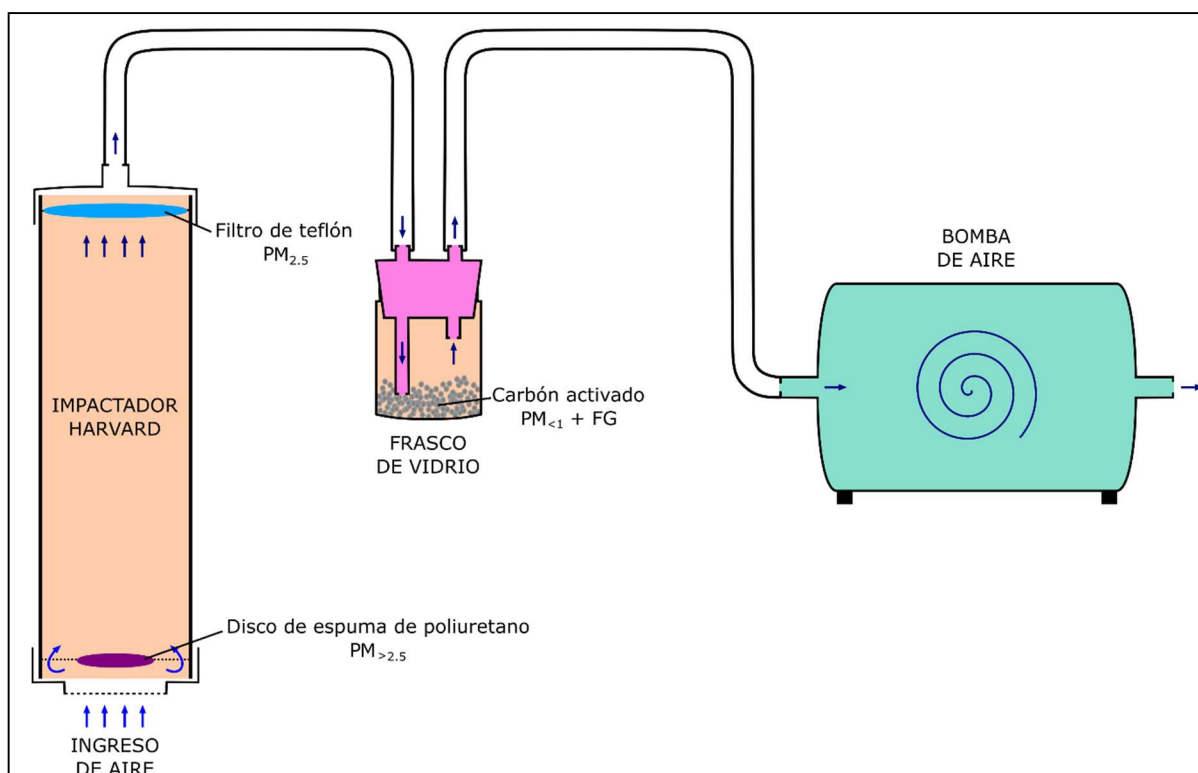


Figura 1.4: Esquema representativo del sistema de muestreo utilizado para coleccionar muestras de $\text{PM}_{<1}$ + fase gaseosa, $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{>2.5}$.

1.2.2.2 Muestreo pasivo

En cada vivienda y en el ambiente más frecuentemente transitado por sus habitantes, se colocaron dos frascos colectores de TSP de un volumen de 3 L cada uno, los que permanecieron expuestos durante todo el período de muestreo, en ambas estaciones (**Figura 1.5**). Transcurrido el tiempo de exposición, los frascos fueron sellados con doble film y llevados al laboratorio para su análisis correspondiente.

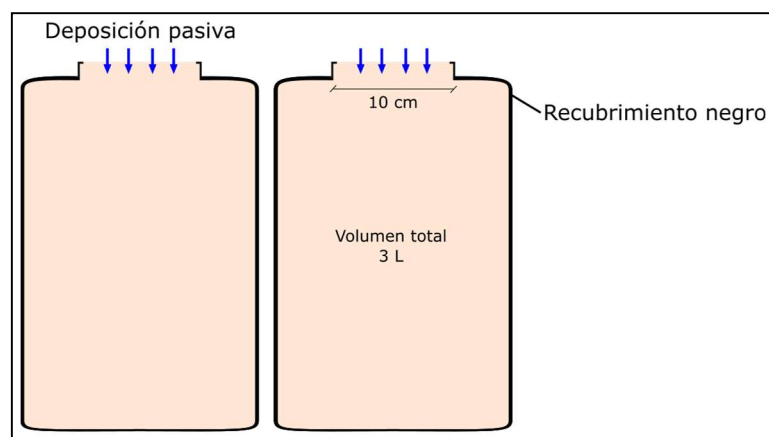


Figura 1.5: Esquema de los frascos de deposición total utilizados para el muestreo pasivo de TSP.

1.2.3 Determinación de la concentración de $PM_{>2.5}$ y $PM_{2.5}$

La masa de partículas depositadas, tanto en filtros de teflón como en PUF, se determinó gravimétricamente empleando una microbalanza electrónica (Precisa XR205SM-DR, Dietikon, Suiza), para luego calcular su concentración considerando el volumen de aire muestreado. La concentración de PM fue expresada como la media \pm error estándar (EE).

1.2.4 Análisis estadísticos

Para el análisis estadístico de los datos de PM, se realizaron análisis de la varianza (ANOVA), para lo cual se desarrolló un modelo lineal mixto, con efectos aleatorios y anidación de factores, y se realizó un modelado de la heterocedasticidad de tipo VarIdent.

Para el análisis estadístico de los datos obtenidos con las encuestas, se utilizó el mismo modelo estadístico utilizado para el análisis de los datos de PM. Se realizaron tests *a posteriori* de tipo DGC (Di Rienzo et al., 2018; $p < 0,05$). Se utilizó el software InfoStat v.2017/p, acoplado a R v.3.4.0.

Respecto de variables meteorológicas se consideró la influencia de la temperatura ambiente, la velocidad del viento y la humedad relativa durante el período de muestreo. Estos datos fueron obtenidos de las centrales meteorológicas ubicadas en el Aeropuerto Internacional Ingeniero Ambrosio Taravella (Córdoba Capital) y en el Aeropuerto Río Cuarto, pertenecientes al Observatorio Meteorológico Nacional.

1.3 Resultados

1.3.1 Concentración de PM

1.3.1.2 PM_{>2.5}

Se encontraron concentraciones promedio más elevadas de PM_{>2.5} en muestras colectadas durante época estival y de manera similar a lo encontrado con PM_{2.5} se colectaron mayores niveles en muestras de zona rural (**Figuras 1.6 y 1.7**).

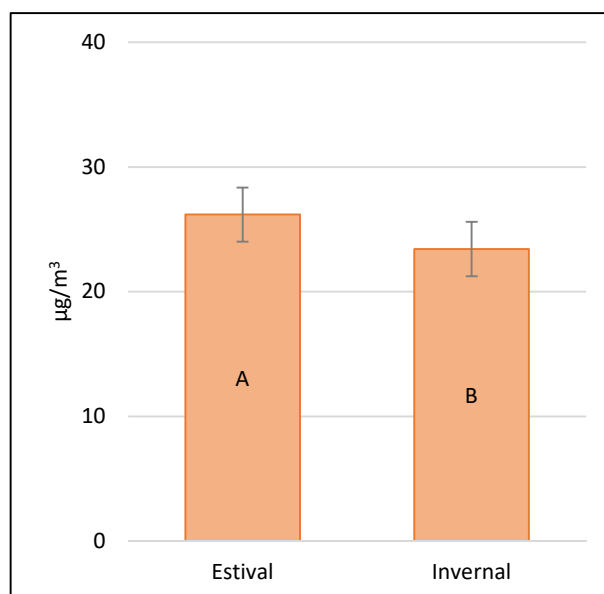


Figura 1.6: Concentración de PM_{>2.5} (μg/m³) en cada período de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.

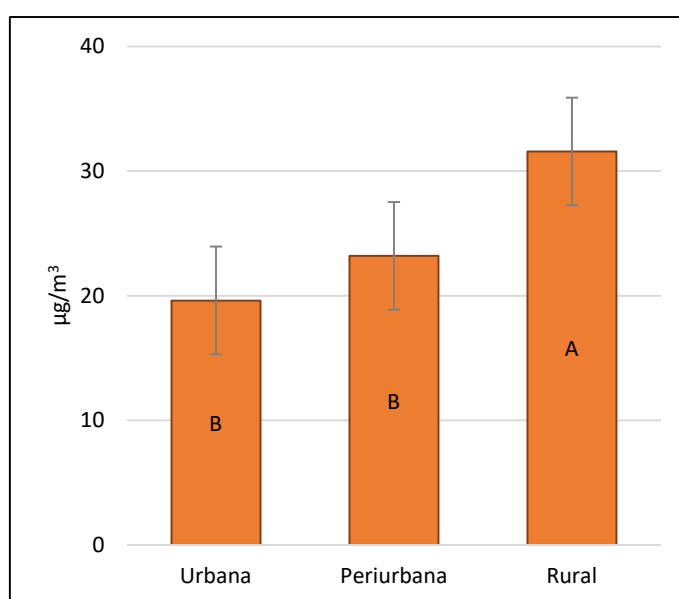


Figura 1.7: Concentración de PM_{>2.5} (μg/m³) en cada zona de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.

1.3.1.1 PM_{2.5}

Las **Figuras 1.8 y 1.9** muestran las concentraciones promedio de PM_{2.5}, para los períodos y las zonas analizadas. Se observó un ligero incremento de PM durante la época estival. La zona rural presentó niveles de PM que casi duplican a aquellos encontrados en las zonas urbana y periurbana.

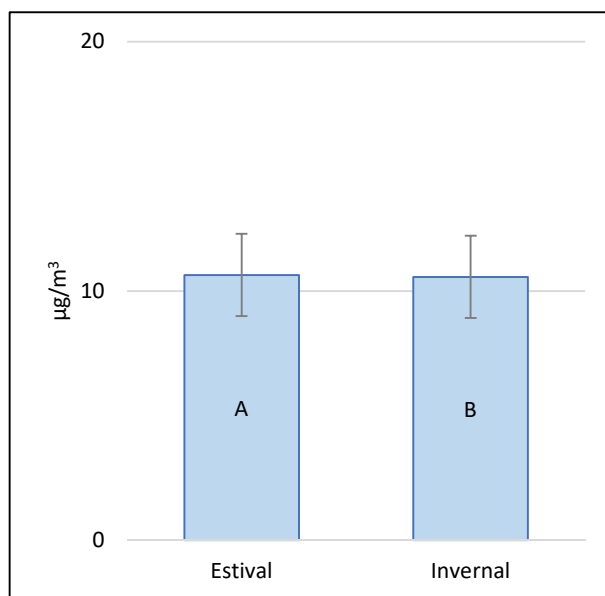


Figura 1.8: Concentración de PM_{2.5} (µg/m³) en cada período de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.

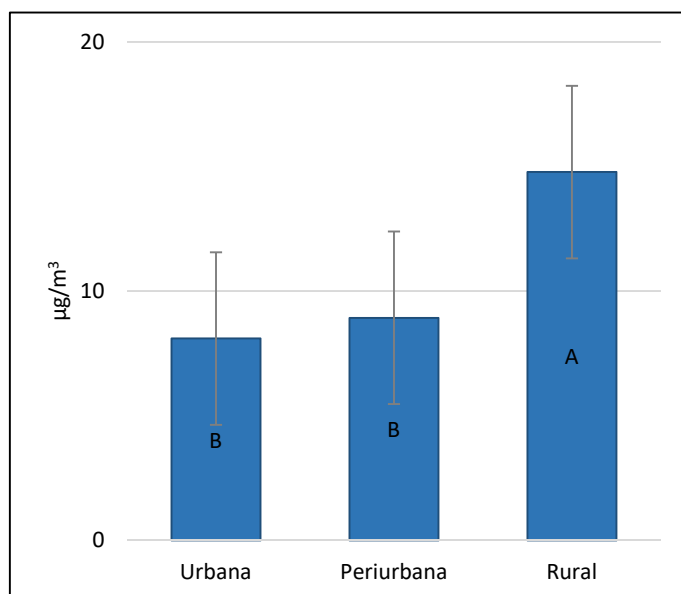


Figura 1.9: Concentración de PM_{2.5} (µg/m³) en cada zona de muestreo, respectivamente. Distintas letras representan diferencias estadísticamente significativas.

1.3.2 Características de las viviendas

Los datos de las encuestas revelaron que la tipología predominante en la zona urbana fueron departamentos, mientras que en las zonas periurbana y rural prevalecieron las casas de una sola planta (**Tabla 1.1**).

Tabla 1.1: Características generales de las viviendas muestreadas.

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Urbana (n=13)	Tipo de hogar	Casa
		Departamento
	Distancia a calle de alto tránsito*	Muy cerca (10 a 131 m)
		Cerca (132 a 252 m)
		Lejos (253 a 373 m)
		Muy lejos (374 a 495 m)
	Altura respecto del piso*	Bajo (0 a 10 m)
		Medio (11 a 22 m)
		Alto (23 a 33 m)
Periurbana (n=12)	Tipo de hogar	Casa
		Departamento
	Distancia a calle de alto tránsito*	Muy cerca (10 a 131 m)
		Cerca (132 a 252 m)
		Lejos (253 a 373 m)
		Muy lejos (374 a 495 m)
	Altura respecto del piso*	Bajo (0 a 10 m)
		Medio (11 a 22 m)
		Alto (23 a 33 m)
Rural (n=10)	Tipo de hogar	Casa
		Departamento
	Distancia a calle de alto tránsito*	Muy cerca (10 a 131 m)
		Cerca (132 a 252 m)
		Lejos (253 a 373 m)
		Muy lejos (374 a 495 m)
	Altura respecto del piso*	Bajo (0 a 10 m)
		Medio (11 a 22 m)
		Alto (23 a 33 m)

* Las distancias fueron calculadas teniendo en cuenta los valores máximos y mínimos para cada caso.

Respecto de las características de las viviendas muestreadas, se observó que la zona periurbana presentó mayor cantidad promedio de ocupantes por vivienda. En contraste, en las zonas urbana y rural predominaron viviendas con uno y dos ocupantes, rara vez más. En general, no hubo niños viviendo en ninguno de los hogares muestreados, salvo dos excepciones, una en la zona periurbana y una en la zona rural. En todas las zonas hubo muy pocos ocupantes fumadores. Finalmente, en la zona rural las viviendas tuvieron más plantas de interior, que las viviendas de las otras zonas (**Tabla 1.2**).

Tabla 1.2: Características de los ocupantes de las viviendas muestreadas.

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Urbana (n=13)	Número de ocupantes	1 a 2
		3 a 4
		5 o más
	Niños menores a cinco años	Sí
		No
	Mascotas	Sí
		No
	Fumadores	Sí
		No
	Plantas en el ambiente muestreado*	No
		Pocas
		Varias
		Muchas
Periurbana (n=12)	Número de ocupantes	1 a 2
		3 a 4
		5 o más
	Niños menores a cinco años	Sí
		No
	Mascotas	Sí
		No
	Fumadores	Sí
		No
	Plantas en el ambiente muestreado*	No
		Pocas
		Varias
		Muchas
Rural (n=10)	Número de ocupantes	1 a 2
		3 a 4
		5 o más
	Niños menores a cinco años	Sí
		No
	Mascotas	Sí
		No
	Fumadores	Sí
		No
	Plantas en el ambiente muestreado*	No
		Pocas
		Varias
		Muchas

* La cantidad de plantas en el hogar fue calculada cualitativamente.

El gas natural fue el combustible que prevaleció en todas las zonas, excepto una vivienda de la zona periurbana y una de la zona rural que utilizaban gas envasado. La mayoría de las viviendas tenían calefacción a gas natural mientras que algunas tenían loza radiante o calefacción eléctrica. En la zona urbana se encontró mayor proporción de viviendas sin aire acondicionado ni extractor de cocina, mientras que en la zona periurbana la mayoría de las viviendas poseía ambos equipos. En cambio, en la zona rural la mayoría de las viviendas no

tenía aire acondicionado, pero sí extractor. Es notable además que las viviendas de la zona urbana tenían menos ventilación en el área de la cocina (**Tabla 1.3**).

Tabla 1.3: Características edilicias de las viviendas muestreadas.

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Urbana (n=13)	Tipo de cocina	Gas natural
		Garrafa
	Tipo de calefacción	Gas natural
		Garrafa
		Eléctrica
		Loza radiante
		No
	Aire acondicionado	Sí
		No
	Extractor en la cocina	Sí
		No
	Ventana en la cocina	Sí
		No
	Superficie cubierta*	Pequeña (30 a 67 m)
		Mediana (68 a 105 m)
		Grande (106 a 142 m)
		Muy grande (143 a 180 m)
Periurbana (n=12)	Tipo de cocina	Gas natural
		Garrafa
	Tipo de calefacción	Gas natural
		Garrafa
		Eléctrica
		Radiación
		No
	Aire acondicionado	Sí
		No
	Extractor en la cocina	Sí
		No
	Ventana en la cocina	Sí
		No
	Superficie cubierta	Pequeña (30 a 67 m)
		Mediana (68 a 105 m)
		Grande (106 a 142 m)
		Muy grande (143 a 180 m)
Rural (n=10)	Tipo de cocina	Gas natural
		Garrafa
	Tipo de calefacción	Gas natural
		Garrafa
		Eléctrica
		Loza radiante
		No
	Aire acondicionado	Sí
		No
	Extractor en la cocina	Sí
		No
	Ventana en la cocina	Sí
		No

(Tabla 1.3 cont.)

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Rural (n=10)	Superficie cubierta	
	Pequeña (30 a 67 m)	20,0
	Mediana (68 a 105 m)	60,0
	Grande (106 a 142 m)	0
	Muy grande (143 a 180 m)	20,0

* Los tamaños fueron calculados teniendo en cuenta los valores máximos y mínimos para cada caso.

Finalmente, en relación al tipo y frecuencia de limpieza, las viviendas se aseaban en general una vez por semana en todas las zonas de estudio. En las zonas urbana y periurbana se utilizaron con mayor frecuencia artefactos para aromatización de los ambientes, como sahumerios en la zona urbana y vaporizadores en la zona periurbana. Además, en los hogares de la zona periurbana fue más común el uso de aerosoles, especialmente desodorantes de ambiente (Tabla 1.4).

Tabla 1.4: Hábitos de limpieza de las viviendas muestreadas.

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Urbana (n=13)	Frecuencia de limpieza	
	Diaria	23,1
	Semanal	76,9
	Mensual	0
	Aromatización*	
	Aceites esenciales	38,5
	Velas aromáticas	15,4
	Sahumerios	61,5
	Vaporizadores	23,1
	No	7,7
	Aerosoles*²	
	Insecticidas	23,1
	Sanitizantes de aire	53,8
Periurbana (n=12)	Desodorantes de ambiente	0
	No	30,8
	Frecuencia de limpieza	
	Diaria	41,7
	Semanal	50,0
	Mensual	8,3
	Aromatización*	
	Aceites esenciales	25,0
	Velas aromáticas	0
	Sahumerios	16,7
	Vaporizadores	41,7
	No	33,3
	Aerosoles*²	
	Insecticidas	41,7
Rural (n=10)	Sanitizantes de aire	41,7
	Desodorantes de ambiente	50,0
	No	0
	Frecuencia de limpieza	
	Diaria	40,0
	Semanal	60,0
	Mensual	0
	Aromatización*	
	Aceites esenciales	0
	Velas aromáticas	0
	Sahumerios	20,0
	Vaporizadores	20,0
	No	60,0

(Tabla 1.4 cont.)

Zona	Variable	Hogares en cada zona (%)
Rural (n=10)	Aerosoles* ²	
	Insecticidas	30,0
	Sanitizantes de aire	20,0
	Desodorantes de ambiente	0
	No	50,0

* En algunos hogares se utilizaron varios métodos de aromatización a la vez, es por eso que la sumatoria de porcentajes total es mayor a 100%. *² En algunos hogares se utilizaron varios tipos de aerosoles a la vez, es por eso que la sumatoria de porcentajes total es mayor a 100%.

1.3.3 Relación entre PM y las características de las viviendas

1.3.3.1 PM_{>2.5}

Se observaron mayores concentraciones de PM en las viviendas de planta baja respecto de los departamentos (Tabla 1.5), sin embargo, las diferencias no fueron tan marcadas como para PM_{2.5}, debido probablemente a la menor movilidad vertical que presentan las partículas de mayor diámetro aerodinámico. También hubo mayores concentraciones de PM en viviendas más cercanas a calles de alto tránsito, más distantes de áreas verdes, con más ocupantes y con mascotas. Esto puede deberse a que la recirculación de personas o animales favorece la resuspensión de partículas que ya habían sedimentado.

Tabla 1.5: Concentración de PM_{>2.5} (µg/m³) en cada zona y período de muestreo, con respecto a las características de cada vivienda.

Variable		Período		Zona		
		Estival	Invernal	Urbana	Periurbana	Rural
Tipo de hogar	Casa	29,34±2,23 *	22,50±3,22	-	25,96±2,18	38,72±4,79
	Departamento	15,76±3,07	13,86±4,35	16,18±1,60	-	-
	Valor <i>p</i>	< 0,05	0,36	-	-	-
Distancia a calles de alto tránsito	Muy cerca	19,62±1,93 *	18,03±2,80	16,18±1,60	18,16±1,67	28,87±4,33
	Cerca	47,60±4,83	12,03±6,64	-	16,43±5,13	43,54±9,28
	Lejos	33,13±3,58	32,40±9,23 *	-	32,40±2,13 *	-
	Muy lejos	36,64±4,47	34,52±9,78 *	-	35,44±2,96 *	-
	Valor <i>p</i>	< 0,05	0,14	-	< 0,05	0,16
Distancia a áreas verdes	Muy cerca	23,30±3,12	16,84±3,32	15,04±2,47	32,78±1,92 *	-
	Cerca	19,91±4,99	15,74±6,09	19,35±7,94	18,15±1,72	-
	Lejos	31,62±10,12 *	34,34±8,68 *	-	-	32,98±9,50
	Muy lejos	41,91±5,74 *	23,33±6,01	-	-	31,73±5,90
	Valor <i>p</i>	0,02	0,24	0,61	< 0,05	0,91
Altura respecto del piso	Bajo	28,88±2,70 *	21,43±3,27	12,94±4,55	25,96±2,18	38,72±4,79
	Medio	21,66±7,30	16,13±7,02	19,24±3,69	-	-
	Alto	13,88±5,62	12,31±8,61	13,18±3,46	-	-
	Valor <i>p</i>	< 0,05	0,53	0,41	-	-
Número de ocupantes	1 a 2	24,37±2,95	19,65±3,12	16,18±1,60	23,73±5,93	31,79±1,85
	3 a 4	32,15±5,35	19,79±7,15	-	24,47±6,65	69,62±17,79 *
	Valor <i>p</i>	0,20	0,99	-	0,93	0,04

(Tabla 1.5 cont.)

Variable		Período		Zona		
		Estival	Invernal	Urbana	Periurbana	Rural
Niños menores a cinco años	Sí	25,25±12,38	15,09±10,95	-	-	19,86±4,34
	No	26,17±2,76	20,00±2,94	16,18±1,60	25,96±2,18	42,85±5,52
	Valor <i>p</i>	0,94	0,67	-	-	-
Mascotas	Sí	27,82±2,91	21,12±3,85	19,04±3,49	25,30±4,81	28,76±5,22
	No	21,06±3,52	17,95±4,27	13,16±2,36	18,92±9,65	34,07±5,67
	Valor <i>p</i>	0,13	0,58	0,17	0,55	0,49
Fumadores	Sí	28,07±4,51	24,63±4,03 *	12,94±5,40	32,40±8,86	28,87±4,33
	No	24,90±3,15	15,99±3,09	16,36±2,88	22,10±4,46	43,54±9,28
	Valor <i>p</i>	0,56	0,09	0,58	0,30	0,16
Tipo de cocina	Gas natural	25,56±2,63	20,72±2,75	16,18±1,60	23,66±4,57	38,72±4,79
	Garrafa	38,16±14,44	6,71±8,79	-	27,52±13,04	-
	Valor <i>p</i>	0,39	0,13	-	0,78	-
Tipo de calefacción	Gas natural	26,97±2,46	23,06±2,72 *	18,02±1,17 *	23,66±4,57	38,72±4,79
	Eléctrica	22,40±3,53	9,37±5,40	11,57±1,56	27,52±13,04	-
	Loza radiante	9,34±9,32 *	8,27±7,47	8,65±1,09	-	-
	Valor <i>p</i>	0,05	0,03	< 0,05	0,78	-
Aire acondicionado	Sí	26,53±4,60	15,57±3,68	14,20±3,57	25,46±6,36	28,70±5,08
	No	24,64±4,16	23,65±3,78	16,56±3,28	22,71±6,17	44,98±6,88
	Valor <i>p</i>	0,76	0,13	0,63	0,75	-
Extractor en la cocina	Sí	26,87±3,60	25,01±3,69 *	10,54±3,23	32,94±1,93 *	28,87±4,33
	No	24,99±3,73	14,92±3,23	16,98±2,25	18,30±1,71	43,54±9,28
	Valor <i>p</i>	0,71	0,04	0,11	< 0,05	0,16
Ventana en la cocina	Sí	26,01±2,81	21,43±2,89	14,45±2,62	23,66±4,57	38,72±4,79
	No	27,19±8,71	10,51±6,20	18,57±4,81	27,52±13,04	-
	Valor <i>p</i>	0,90	0,12	0,45	0,78	-
Frecuencia de limpieza	Diaria	33,09±3,78 *	19,94±4,41	-	23,08±5,64	31,73±5,90
	Semanal	21,47±3,09	19,49±3,76	16,18±1,60	25,64±7,18	32,98±9,50
	Valor <i>p</i>	0,02	0,94	-	0,78	0,91
Aromatización	Sí	24,35±2,84	13,85±1,67	16,18±1,60	26,05±4,17	46,40±11,50
	No	32,38±5,66	31,40±3,76 *	-	11,92±10,01	33,92±2,95
	Valor <i>p</i>	0,21	< 0,05	-	0,19	-
Aerosoles	Sí	26,11±3,34	21,33±3,12	16,25±3,94	25,96±2,18	31,79±1,85
	No	21,98±6,38	14,21±5,36	15,13±3,33	-	69,62±17,79 *
	Valor <i>p</i>	0,57	0,26	0,83	-	0,04

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

1.3.3.2 PM_{2.5}

Los resultados de PM_{2.5}, en relación a las características de los hogares fueron similares a los encontrados para PM_{>2.5} (Tabla 1.6). Si bien en general los resultados no mostraron diferencias estadísticamente significativas, se observan claras tendencias al respecto.

Tabla 1.6: Concentración de PM_{2.5} (µg/m³) en cada zona y período de muestreo, con respecto a las características de cada vivienda.

Variable		Período		Zona		
		Estival	Invernal	Urbana	Periurbana	Rural
Tipo de hogar	Casa	9,60±1,89	12,19±2,17	-	9,39±0,96	17,03±2,62
	Departamento	5,90±2,86	7,74±2,73	7,04±0,68	-	-
	Valor <i>p</i>	0,28	0,42	-	-	-

(Tabla 1.6 cont.)

Variable		Período		Zona		
		Estival	Invernal	Urbana	Periurbana	Rural
Distancia a calles de alto tránsito	Muy cerca	7,30±1,99	10,05±1,99	7,04±0,68	9,88±2,64	11,22±4,95
	Cerca	6,55±3,33	7,62±5,28	-	3,50±2,51 *	25,33±7,77
	Lejos	11,01±4,84 *	10,68±6,61	-	10,90±4,20	-
	Muy lejos	16,52±4,82 *	17,33±6,28	-	16,79±3,41	-
	Valor <i>p</i>	0,3	0,68	-	0,02	0,13
Distancia a áreas verdes	Muy cerca	8,01±1,95	8,28±1,98	7,25±2,03	8,79±3,15	-
	Cerca	5,53±3,46	13,48±3,90 *	2,83±4,41	9,95±4,46	-
	Lejos	2,68±6,81	5,61±5,50	-	-	4,15±8,04
	Muy lejos	15,80±3,85 *	19,54±4,05 *	-	-	18,91±4,64
	Valor <i>p</i>	0,17	0,07	0,37	0,83	0,12
Altura respecto del piso	Bajo	9,58±1,83	11,79±1,98	9,18±3,06	9,39±0,96	17,03±2,62
	Medio	8,26±4,97	11,55±4,27	10,45±2,28	-	-
	Alto	3,24±4,05 *	3,83±3,98 *	3,27±1,68 *	-	-
	Valor <i>p</i>	0,37	0,20	0,03	-	-
Número de ocupantes	1 a 2	8,95±1,92	10,92±1,84	7,04±0,68	12,37±2,77	13,40±5,13
	3 a 4	7,36±2,98	7,57±4,15	-	5,76±2,83	25,42±11,15
	Valor <i>p</i>	0,65	0,46	-	0,10	0,33
Niños menores a cinco años	Sí	6,60±7,49	7,62±8,25	-	-	7,21±10,61
	No	8,58±1,65	10,61±1,79	7,04±0,68	9,39±0,96	17,97±5,58
	Valor <i>p</i>	0,80	0,72	-	-	0,36
Mascotas	Sí	10,34±1,88	10,84±2,30	7,02±3,44	9,53±2,81	17,85±6,28
	No	5,11±2,47	9,98±2,79	6,22±2,47	7,39±6,23	11,83±8,19
	Valor <i>p</i>	0,10	0,81	0,85	0,75	0,56
Fumadores	Sí	10,74±2,92	10,92±2,97	9,18±4,71	10,90±6,53	11,22±4,95
	No	7,53±1,88	10,23±2,19	5,95±2,10	8,87±2,76	25,33±7,77
	Valor <i>p</i>	0,36	0,85	0,53	0,77	0,13
Tipo de cocina	Gas natural	9,29±1,60	11,21±1,67	7,04±0,68	10,97±2,03 *	17,03±2,62
	Garrafa	1,20±4,73	1,52±5,37	-	1,33±4,12	-
	Valor <i>p</i>	0,11	0,09	-	0,04	-
Tipo de calefacción	Gas natural	8,57±1,71	11,92±1,95	6,27±2,18	10,97±2,03 *	17,03±2,62
	Eléctrica	9,19±2,70	5,06±4,24	8,58±2,92	1,33±4,12	-
	Loza radiante	5,41±7,36	7,43±5,94	6,07±4,80	-	-
	Valor <i>p</i>	0,88	0,30	0,59	0,04	-
Aire acondicionado	Sí	6,02±2,36	9,11±2,61	5,22±2,73	7,97±3,56	14,38±8,93
	No	10,23±2,08	11,57±2,34	7,72±2,69	10,34±3,51	16,53±6,67
	Valor <i>p</i>	0,18	0,48	0,52	0,63	0,85
Extractor en la cocina	Sí	10,28±2,21	11,69±2,60	4,42±3,21	11,57±3,28	11,22±4,95
	No	6,68±2,18	9,45±2,26	7,56±2,32	6,88±3,19	25,33±7,77
	Valor <i>p</i>	0,25	0,52	0,43	0,31	0,13
Ventana en la cocina	Sí	9,03±1,73	11,26±1,83	5,06±1,49	10,97±2,03 *	17,03±2,62
	No	5,46±4,07	5,82±4,31	13,12±3,33 *	1,33±4,12	-
	Valor <i>p</i>	0,42	0,25	0,03	0,04	-
Frecuencia de limpieza	Diaria	11,18±2,29	13,62±2,73	-	9,23±3,13	18,91±4,64
	Semanal	6,27±2,06	8,55±2,17	7,04±0,68	9,05±4,56	4,15±8,04
	Valor <i>p</i>	0,11	0,15	-	0,97	0,12
Aromatización	Sí	7,80±1,74	9,73±1,89	7,04±0,68	9,71±2,76	15,55±8,62
	No	12,01±3,93	13,89±4,15	-	6,41±6,24	15,96±7,00
	Valor <i>p</i>	0,33	0,37	-	0,63	0,97
Aerosoles	Sí	8,30±1,93	10,11±2,05	4,29±2,29	9,39±0,96	13,40±5,13
	No	8,92±3,37	11,77±3,61	8,81±2,39	-	25,42±11,15
	Valor <i>p</i>	0,87	0,69	0,18	-	0,33

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Las concentraciones de PM variaron de acuerdo al tipo de vivienda, con mayores concentraciones en las casas en planta baja respecto de los departamentos. Esto podría deberse a que las viviendas ubicadas a nivel de suelo recibieron un mayor aporte de partículas que las que se encuentran a más distancia del suelo, a las que solo llegan partículas pequeñas. Se observó que, en general, las viviendas ubicadas a mayores distancias de áreas verdes tuvieron mayores concentraciones de PM, lo cual puede deberse a que el follaje puede actuar como filtro de PM y así disminuir la concentración de partículas en suspensión. Asimismo, las viviendas que tenían mascotas, en general tuvieron mayores concentraciones de PM, lo cual se puede atribuir a que las mascotas favorecen la resuspensión de partículas. De la misma manera, las viviendas que tenían gas natural mostraron mayores niveles de PM. No se observaron diferencias marcadas respecto de hogares con niños o fumadores ni en relación a la presencia de aires acondicionados, ni extractores de aire como tampoco respecto del uso de aromatizadores y de aerosoles.

1.3.4 Variables meteorológicas

En todas las zonas estudiadas durante el período invernal hubo menos vientos y temperaturas más bajas (**Figura 1.10**). Además, la humedad fue inversamente proporcional a la presencia e intensidad de los vientos.

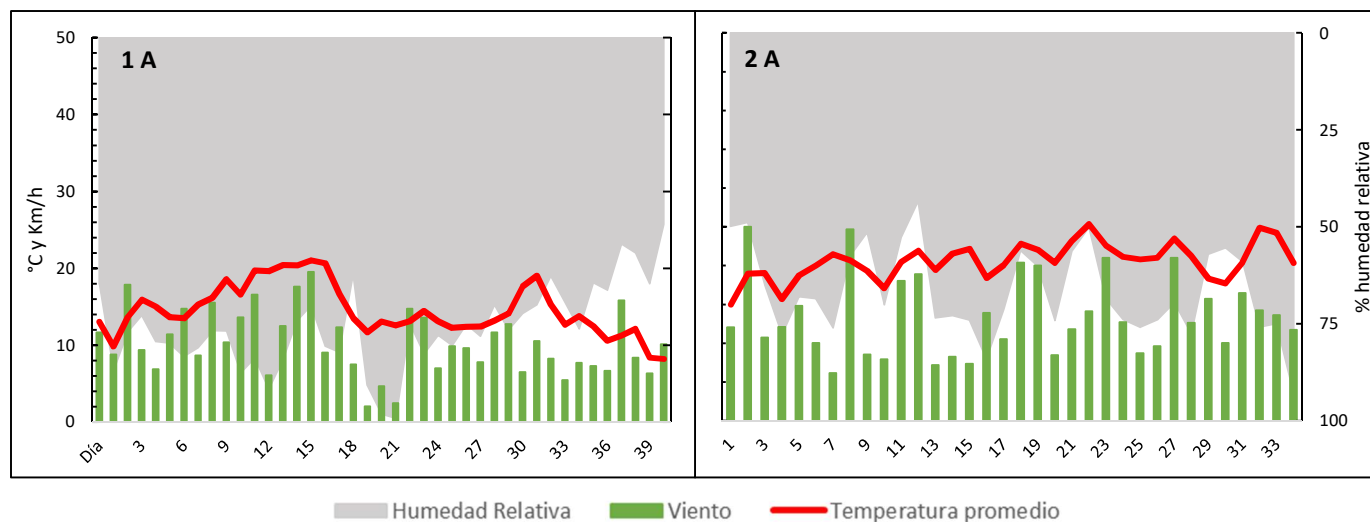
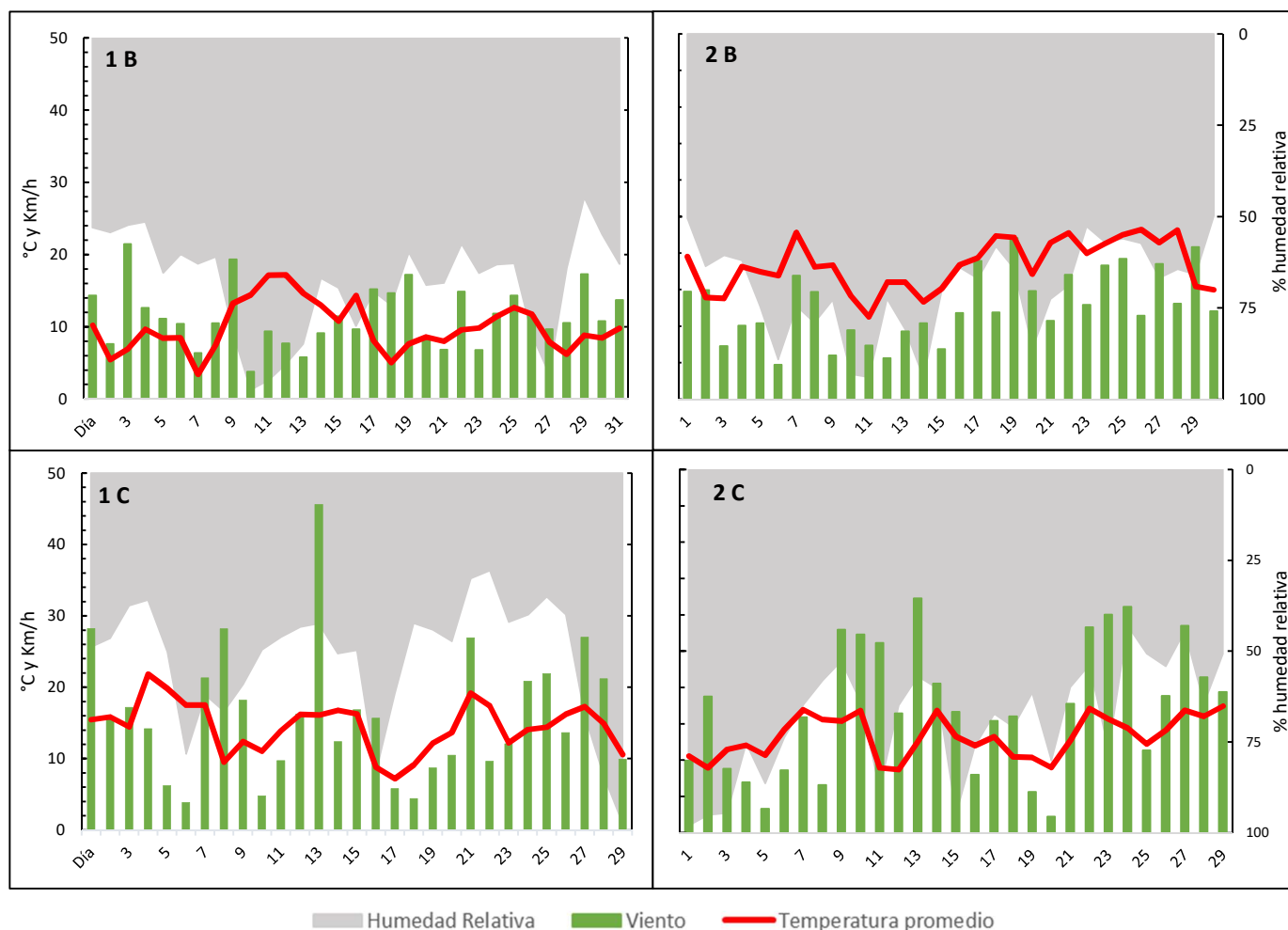


Figura 1.10: Características meteorológicas de cada zona y período de muestreo. 1: período invernal; 2: período estival; A: zona urbana; B: zona periurbana; C: zona rural.



(Figura 1.10 cont.)

1.4 Discusión

Las concentraciones de $PM_{>2.5}$ y $PM_{2.5}$ fueron mayores en la zona rural, lo cual es consistente con el hecho de que las áreas rurales poseen mayores cantidades de suelo desagregado debido a las prácticas agrícolas, que es fácilmente resuspendido por el viento. Así, el polvo resuspendido puede ingresar a las viviendas a través de ventanas abiertas, rendijas o bien impregnado en la ropa de sus habitantes (Li et al., 2017). Los mayores niveles de PM podrían estar relacionados también con el hecho que esta zona presentó menores niveles de humedad y está afectada por vientos más intensos (Chithra y Nagendra, 2014; Han et al., 2015). En este sentido, estudios previos han demostrado una significativa contribución de PM fino y grueso desde el exterior hacia ambientes internos, tanto en viviendas como en oficinas, escuelas, restaurantes, etc. ubicadas en zonas rurales y urbanas (Thatcher y Layton, 1995; Jones et al., 2000; Chao y Wong, 2002; Madureira et al., 2012; Qian et al., 2014; Morawska et al., 2017; **Tabla 1.7**).

Tabla 1.7: Comparación de la concentración de PM en diferentes lugares del mundo.

PM	Origen	Ciudad	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Antecedentes
			Período estival	Período invernal	
PM_{>2.5}	Indoor (hogares) - Rural	Las Higueras, Argentina	40,9	36,65	Este trabajo
PM_{>2.5}	Indoor (hogares) - Periurbano	Córdoba Capital, Argentina	28,9	21,04	
PM_{>2.5}	Indoor (hogares) - Urbano	Córdoba Capital, Argentina	19,73	17,3	
PM_{2.5}	Outdoor - Urbano	Santiago de Chile, Chile	31,9	83	Cifuentes et al., 2000
PM_{10-2.5}	Outdoor - Urbano	Santiago de Chile, Chile	43	49,6	
PM_{2.5}	Indoor (hogares) - Urbano	Boston, EEUU		13,9	Abt et al., 2000
PM_{2.5-10}	Indoor (hogares) - Urbano	Boston, EEUU		5,5	
PM_{2.5}	Outdoor - Urbano	Boston, EEUU		11,7	
PM_{2.5-10}	Outdoor - Urbano	Boston, EEUU		5,4	
PM_{2.5}	Indoor (hogares) - Urbano	Hong Kong, China		42,7	Chao y Wong, 2002
PM₁₀	Indoor (hogares) - Urbano	Hong Kong, China		60,0	
PM_{2.5}	Indoor (escuelas) - Urbano	Múnich, Alemania	22,1	38,9	Fromme et al., 2007
PM_{2.5}	Outdoor - Urbano	Córdoba Capital, Argentina		50,05	Achad et al., 2014
PM₁₀	Outdoor - Urbano	Córdoba Capital, Argentina	121,3	151,73	Amarillo y Carreras, 2016
PM_{2.5}	Indoor (oficinas) - Urbano	Milán, Italia	18,1	21,9	Sangiorgi et al., 2013
PM₁₀	Indoor (hogares) - Urbano	Lodi, Italia	28	56	Cattaneo et al., 2016
PM_{2.5}	Indoor (hogares) - Urbano	Lodi, Italia	14	39	

Menores concentraciones de PM fueron observadas en las zonas urbana y periurbana, lo cual puede deberse al hecho de que, en áreas más urbanizadas, las ventanas no se abren tan frecuentemente como en zonas rurales y, por lo tanto, el aporte de PM desde el exterior es menor. Por otro lado, es necesario tener en cuenta que la mayoría de las viviendas en la zona urbana estaban ubicadas en edificios en altura, con lo cual, el aporte de PM es significativamente más bajo dado que, por su tamaño, las partículas más grandes no se resuspenden fácilmente. En este sentido, es importante mencionar que la distribución vertical de PM depende tanto de las condiciones meteorológicas del lugar, como de las características particulares de las viviendas. Estudios previos han reportado una disminución en la concentración de contaminantes particulados con el aumento de la altura debido a que las emisiones vehiculares están más concentradas a nivel del suelo (Li et al., 2005; Menichini et al., 2007; Tao et al., 2007). A pesar de estar ubicadas a una distancia considerable del

suelo, en algunas viviendas se encontraron ambas fracciones del PM analizadas, lo cual pone en evidencia que las partículas más grandes principalmente no ingresarían por las ventanas.

Los mayores niveles de PM se encontraron en muestras colectadas durante el período estival en todas las zonas de muestreo, de manera opuesta a lo observado en trabajos previos realizados en escuelas de Múnich (Alemania) por Fromme et al. (2007), en oficinas de Milán (Italia) por Sangiorgi et al. (2013), y en viviendas de Lodi (Italia) por Cattaneo et al. (2016), quienes encontraron mayores niveles de PM durante la estación fría. En Roma (Italia) por el contrario, se encontraron mayores valores de PM en períodos cálidos (Perrino et al., 2016). Estas diferencias pueden atribuirse a que son distintas fuentes las que están aportando PM en ambientes internos, tales como las costumbres de sus habitantes (Chao y Wong, 2002). Así, los valores de PM no sólo dependen de los niveles externos del particulado y de variables meteorológicas que potencien o disminuyan su concentración, sino también de la presencia de personas en cada vivienda que provocan la generación y resuspensión de partículas (Perrino et al., 2016).

Estudios previos realizados en la ciudad de Córdoba encontraron mayores concentraciones de PM en el exterior durante épocas frías, respecto de épocas cálidas (Amarillo y Carreras, 2016), al contrario de lo observado en este estudio. Esta diferencia podría deberse a que durante el período invernal las viviendas no se ventilan frecuentemente lo cual evita el ingreso de PM desde el exterior (Perrino et al., 2016). Algunos autores han estimado que la infiltración de PM en hogares naturalmente ventilados contribuye hasta en un 70% en los niveles de particulado interno (Ozkaynak et al., 1996).

De acuerdo a Chithra y Nagendra (2014), las condiciones meteorológicas externas tienen un efecto significativo en la calidad del aire interno en edificios naturalmente ventilados, cuando están abiertas puertas y ventanas que permiten el ingreso y salida de masas de aire. Los vientos, por ejemplo, resuspenden el PM depositado en calles y veredas, facilitando su ingreso a las viviendas, tanto por puertas y ventanas, como por grietas y fisuras. Este efecto puede incrementarse en épocas de sequía (Han et al., 2015). Los resultados del presente trabajo muestran que, en todas las zonas de estudio, en el período invernal en donde hay más períodos de calma, las concentraciones de partículas fueron menores. La humedad relativa muestra una relación inversa con la concentración de PM, probablemente debido a que altos porcentajes de humedad atmosférica favorecen la formación de partículas más grandes, que aumentan de tamaño por higroscopia y entonces precipitan, aunque este efecto es más

evidente en ambientes externos que internos (Chithra y Nagendra, 2014). Los resultados obtenidos en este estudio indican que sólo en la zona rural fueron marcadas las diferencias de humedad adentro de las viviendas entre períodos, siendo mayores los porcentajes de humedad durante el período invernal.

1.5 Conclusiones

- Los mayores niveles de PM, tanto fino como grueso, se encontraron durante el período estival, posiblemente debido a que durante ese período las viviendas mantienen las ventanas abiertas durante más tiempo, lo cual favorece el ingreso de las partículas desde el exterior.
- La zona rural presentó mayores concentraciones de ambas fracciones particuladas analizadas posiblemente en relación a la mayor proporción de suelo desnudo en esta zona agrícola.
- Las concentraciones de PM, especialmente de la fracción gruesa, se ven particularmente afectados por la cantidad de ocupantes por vivienda, el tipo de combustible utilizado tanto para cocinar como para calefaccionar, la frecuencia de limpieza, la presencia de mascotas y la altura respecto del piso.
- Los niveles de partículas medidos en el interior de las viviendas son similares a los niveles informados en otros estudios en diversas partes del mundo.
- Los resultados obtenidos demuestran que, si bien los niveles de partículas determinados no superan los valores estándares establecidos por la OMS, aun son detectables, lo cual sugiere una exposición crónica de sus habitantes. Esta situación subraya la necesidad de considerar la exposición a partículas en ambientes internos ya que se ha demostrado que aún con bajas concentraciones de PM se pueden producir efectos perjudiciales en la salud (Adam et al., 2015).

Capítulo 2: Análisis de la composición elemental del Material Particulado

2.1 Introducción

Aunque los componentes inorgánicos sólo constituyen una pequeña porción en masa de las partículas, la existencia de algunos elementos incluso en pequeñas cantidades puede tener un impacto perjudicial tanto para la salud humana como para el resto de los organismos (Zereini y Wiseman, 2010). Se han determinado una gran variedad de metales asociados a las partículas en suspensión, como potasio, calcio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, cadmio y plomo (Quijano-Parra et al., 2010; Pastuszka et al., 2010; López et al., 2011; Hu et al., 2012), algunos de los cuales pueden incluso bioacumularse (Zereini y Wiseman, 2010). Sumado a ello, las concentraciones traza de muchos metales en la atmósfera han aumentado dramáticamente durante los últimos años, hasta tal punto que las emisiones industriales y vehiculares ahora dominan el ciclo biogeoquímico natural en muchos entornos urbanos.

Una de las metodologías utilizadas para analizar el origen de los elementos presentes en la atmósfera es el análisis del factor de enriquecimiento (FE), que muestra el grado de enriquecimiento de un elemento dado, comparado con su abundancia en la naturaleza. Este método es utilizado normalmente como una primera aproximación a fin de estimar el origen, natural o antropogénico, de un elemento (Gao et al., 1992). En los últimos años, su uso se ha extendido al análisis de fuentes de emisión de partículas en ambientes internos (Li, 1994) para, de esa manera, estimar su origen.

Numerosos estudios han evaluado la composición elemental de diferentes fracciones de PM en ambientes internos tales como instituciones educativas, oficinas, restaurantes e incluso viviendas en diferentes partes del mundo (Koutrakis y Spengler, 1987; Adgate et al., 1998; Yakovleva et al., 1999). Sin embargo, hasta el momento no existen estudios de este tipo en Argentina.

2.1.1 Objetivo General

Caracterizar la composición química inorgánica de muestras de PM_{2.5} y TSP colectadas en el interior de viviendas ubicadas en tres zonas diferentes en la provincia de Córdoba.

2.1.2 Objetivos Particulares

- Comparar la composición elemental del PM colectado en zonas urbana, periurbana y rural, en los períodos estival e invernal.
- Evaluar las posibles fuentes de emisión de los elementos presentes en las muestras de PM.

2.2 Materiales y Métodos

2.2.1 Sitios de muestreo y toma de muestras

Para el análisis de la composición elemental, se utilizaron muestras colectadas de PM_{2.5} y TSP, tal como se detalla en las **Secciones 1.2.1 y 1.2.2 del Capítulo 1**.

2.2.2 Extracción inorgánica de PM_{2.5}

Los filtros fueron colocados en tubos de reflujo cerrado a los que se añadió 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) al 65 % m/v (Emsure, Merck). Posteriormente, dichos tubos fueron cerrados herméticamente y los filtros digeridos por al menos dos semanas, o hasta que no se observara desprendimiento de NO₂. Para acelerar la digestión, los tubos fueron calentados en una plancha calefactora a 133 ± 10 °C y el gas acumulado fue purgado ocasionalmente. Una vez finalizada la digestión, el contenido líquido de cada tubo fue transvasado cuantitativamente a un matraz de 25 mL y enrasado con agua MilliQ. A continuación, se filtró la muestra con filtro de politetrafluoroetileno (Teflon[®]) con poros de 0,22 µm (Millipore, Merck). Finalmente se colectaron 1,5 mL de muestra, que fueron empleados en la determinación de los elementos de interés.

2.2.3 Extracción inorgánica de TSP

Para la extracción, se utilizó uno de los dos frascos de deposición total colocados en cada vivienda. Se colocaron 25 mL de HNO₃ 20 % m/v (preparado con ácido de alta calidad) dentro de cada frasco de deposición total y se removió de manera de limpiar las paredes. Luego se tapó con doble capa de papel film y tapa de plástico y se dejó bajo campana durante 6 días, agitando cuidadosamente cada 24 h el contenido. Transcurrido ese tiempo, se trasvasó el contenido del frasco a un vaso de precipitados, se enrasó a 25 mL con HNO₃ 20 % m/v, se filtró con papel de filtro y se trasvasó a un frasco de vidrio limpio, donde se almacenó hasta su análisis. Los resultados se expresaron en $\mu\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{día})$.

2.2.4 Determinación de la composición elemental

Se determinó la concentración de As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V y Zn por espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS; Agilent 7500cx).

Se realizaron tres curvas de calibración de concentración alta (200 ppb), media (100 ppb) y baja (1 ppb), empleando estándares con grado de pureza suficiente (ICP Multi-element Standard VI, Certipur, Merck). En todos los casos, se obtuvieron R² para todos los elementos superiores a 0,9983 ($p < 0,005$). En caso de ser necesario, se empleó agua MilliQ para realizar diluciones. Se realizaron blancos de muestra conteniendo únicamente 5 mL de HNO₃ al 65 % m/v (Emsure, Merck). Se determinó el aporte de masa de cada elemento por el ácido, con la cual se realizaron correcciones a cada muestra. Además, se obtuvieron los valores de LOD (límite de detección) y LOQ (límite de cuantificación; **Tabla 2.1**).

Tabla 2.1: Límites de detección y de cuantificación (ppb) de los elementos cuantificados.

Elemento	LOD	LOQ
As	0,0021	0,0829
B	0,2140	2,2508
Ba	0,0198	0,0493
Be	0,0037	0,0047
Bi	0,0126	0,1152
Cd	0,0045	0,0061
Co	0,0016	0,0545
Cr	0,0101	0,0575
Cu	0,0293	0,2603
Fe	0,3795	2,3873

(Tabla 2.1 cont.)

Elemento	LOD	LOQ
K	1,9023	32,4550
Mg	0,2123	17,1775
Mn	0,0129	0,1240
Mo	0,0101	0,0310
Na	1,3427	27,3100
Ni	0,0077	0,1212
Pb	0,0599	0,1710
Sr	0,0113	0,0398
Tl	0,0202	0,0459
V	0,0016	0,0246
Zn	0,1406	1,0698

2.2.5 Análisis estadísticos

Se realizó ANOVA a una vía teniendo en cuenta el período de muestreo, particionando los datos de acuerdo a las zonas de muestreo. Previamente se realizaron ANOVA a dos vías, con las zonas y los períodos de muestreo como variables independientes, pero se encontraron interacciones entre ellas (resultados no presentados). Además, se realizaron tests *a posteriori* para la comparación de medias, utilizando el test DGC con $p < 0,05$ (Di Rienzo et al., 2018). También se realizaron análisis de componentes principales (PCA) para caracterizar cada zona. Para todos los análisis estadísticos se empleó el programa InfoStat v.2017p, acoplado a R 3.4.0.

2.2.6 Factor de Enriquecimiento

El FE fue calculado utilizando la **Ecuación 2.1**:

$$FE_i = \frac{(i/j)_{aire}}{(i/j)_{corteza}} \quad (2.1)$$

Donde FE_i es el factor de enriquecimiento del elemento i , j es el elemento de referencia del material de la corteza, $(i/j)_{aire}$ es el coeficiente del elemento i en el elemento j en la muestra, y $(i/j)_{corteza}$ es el coeficiente del elemento i en el elemento j de la corteza. Un valor de FE menor a 10 indica un origen natural, mientras que un FE mayor a 10 señala alguna influencia antropogénica (Vasconcellos et al., 2011).

Como elemento de referencia se utilizó la concentración de Sr. Las concentraciones de Na, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba y Pb en la corteza terrestre se obtuvieron de determinaciones de metales totales para el suelo de la ciudad de Córdoba (Bermúdez, 2011). Para los restantes elementos se combinó la información disponible sobre composición de la corteza terrestre promedio a escala global (Wedepohl, 1995; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

2.3 Resultados

2.3.1 Composición elemental de PM_{2.5}

En el PM colectado en viviendas urbanas se observaron las mayores concentraciones de As, Cd, Cr, Mo y Zn, respecto del resto de las zonas. En la zona periurbana se destacaron los niveles de B, Bi, Co, K, Mn, Na, Pb, Sr, V y Zn. Finalmente, en la zona rural fueron mayores las concentraciones de B, Ba, Be, Fe, Mg, Ni y Tl. En todas las zonas, la mayoría de los elementos presentaron mayores concentraciones durante el período frío, excepto Bi y Cu en la zona rural (**Tabla 2.2**).

Tabla 2.2: Composición elemental de PM_{2.5} en los diferentes períodos, de acuerdo a cada zona de muestreo.

Composición elemental (ng/m ³) ± EE	Zona de muestreo					
	Urbana		Periurbana		Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
As	0,41±0,06	0,52±0,14	0,30±0,05	0,30±0,08	0,06±0,02	0,07±0,02
B	0,15±0,02	0,09±0,03	0,95±0,21	1,57±0,35*	0,34±0,28	1,57±0,31*
Ba	0,83±0,11	1,85±0,27*	2,16±0,29	3,45±0,43*	2,77±0,71	4,18±0,72
Be	0,02±0,002	0,03±0,003	0,03±0,003	0,05±0,005*	0,06±0,01	0,06±0,01
Bi	0,25±0,06	0,57±0,078*	0,43±0,09	0,63±0,15	0,63±0,12	0,55±0,13
Cd	0,10±0,02	0,15±0,03	0,07±0,01	0,14±0,02*	0,07±0,02	0,11±0,02*
Co	0,004±0,0005	0,004±0,0007	0,005±0,001	0,03±0,006*	0,01±0,007	0,03±0,007*
Cr	0,58±0,10	1,02±0,23*	0,52±0,06	0,99±0,10*	0,66±0,11	0,71±0,11
Cu	0,96±0,16	2,26±0,44*	1,61±0,29	1,05±0,53	2,82±0,36	2,75±0,36
Fe	26,18±2,71	25,30±4,16	89,69±12,38	124,61±18,42*	163,13±33,48	204,86±34,67
K	30,99±5,63	100,44±16,60*	88,03±15,29	218,12±25,33*	70,73±23,69	140,29±25,16*
Mg	12,23±2,93	18,98±4,27	35,83±6,95	59,03±10,68*	66,31±19,66	107,61±20,49*
Mn	0,99±0,14	1,96±0,24*	3,01±0,42	4,00±0,63	1,57±0,48	3,14±0,53*
Mo	0,13±0,0051	0,14±0,014	0,10±0,01	0,11±0,02	0,08±0,02	0,11±0,02
Na	52,76±8,37	61,43±12,58	62,58±10,79	121,21±16,61*	49,20±14,09	95,71±15,37*
Ni	0,10±0,01	0,24±0,032*	0,18±0,03	0,33±0,06*	0,44±0,07	0,49±0,07
Pb	2,56±0,28	2,96±0,39	1,91±0,25	3,36±0,40*	1,73±0,38	2,31±0,39
Sr	0,39±0,05	0,66±0,07*	0,76±0,10	0,99±0,16	0,54±0,16	0,97±0,18*

(Tabla 2.2 cont.)

Composición elemental (ng/m ³) ± EE	Urbana		Zona de muestreo		Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Tl	0,0012±0,000014	0,027±0,006*	0,04±0,01	0,06±0,01*	0,08±0,01	0,08±0,01
V	0,09±0,01	0,10±0,02	0,16±0,03	0,27±0,04*	0,10±0,03	0,21±0,04*
Zn	13,71±4,09	20,86±6,85	12,58±3,06	21,25±5,04*	12,08±1,75	14,67±1,77

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas (p < 0,05).

El PCA identificó dos componentes que explicaban el 99,7 % de la varianza total de los datos. El primer componente estuvo representado por los niveles de B, Ba, Be, Fe, Mg, Mn, Na, Tl y V, principalmente de origen natural que se asociaban de manera inversa a los niveles de Cu, probablemente originado en otra fuente. El segundo componente estuvo representado por As y Pb, elementos antropogénicos asociados de manera inversa con Co (Tabla 2.3). Los elementos que presentaron diferente signo sugieren que son emitidos por diferentes fuentes.

Tabla 2.3: Autovectores para la composición elemental de PM_{2,5} obtenidos con PCA.

Variable	e1	e2
As	-0,17	-0,38
B	0,24	-0,06
Ba	0,24	-0,04
Be	0,24	0,00
Bi	0,23	-0,16
Cd	0,21	0,24
Co	-0,11	0,49
Cr	-0,18	0,36
Cu	-0,24	0,06
Fe	0,24	0,03
K	0,22	-0,20
Mg	0,24	0,07
Mn	0,24	-0,03
Mo	-0,21	0,25
Na	0,24	0,07
Ni	0,23	0,14
Pb	-0,13	-0,47
Sr	0,23	0,09
Tl	0,24	-0,03
V	0,24	0,03
Zn	-0,23	-0,15

La contribución de elementos en cada zona de muestreo se presenta en la **Figura 2.1**. Se observó que las tres zonas analizadas presentaron composiciones elementales características y diferentes entre sí. Sin embargo, las zonas urbana y periurbana obtuvieron mayores

similitudes entre sí y diferenciándose de la zona rural respecto del primer componente, que está explicado principalmente por elementos de origen natural. Asimismo, las zonas urbana y rural se diferenciaron de la zona periurbana de acuerdo al segundo componente, compuesto por elementos tanto de origen natural como antropogénico.

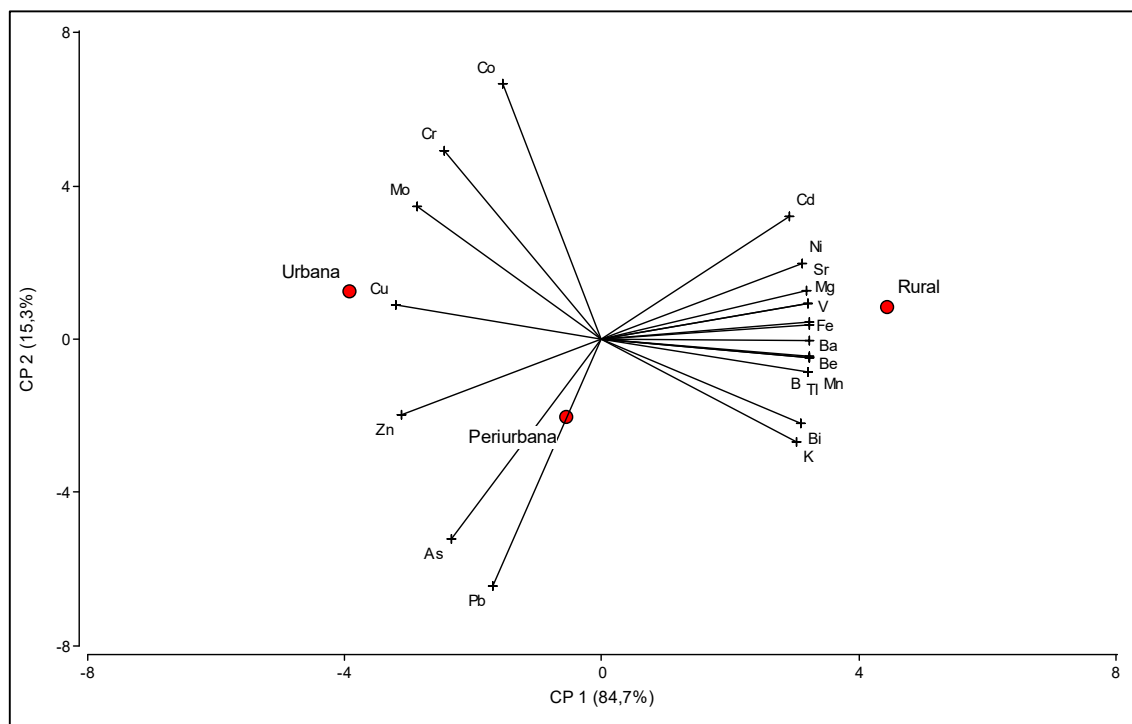


Figura 2.1: Asociaciones entre las zonas de muestreo y las concentraciones de la composición elemental en PM_{2.5}.

2.3.2 Composición elemental de TSP

Respecto de la composición elemental de TSP, las concentraciones de elementos fueron, en general, similares en todas las zonas de muestreo (**Tabla 2.4**). Destacaron los valores de Cu, Ni y Zn en la zona urbana; en la zona periurbana destacaron los niveles de Be, Cd, Co, Mo, Pb y Tl, y en la zona rural los niveles de Be, Fe, K y Mg.

Comparando las muestras colectadas en diferentes períodos se observaron en general mayores concentraciones de elementos durante el período estival, en muestras de zonas urbanas y periurbanas en donde se observó un enriquecimiento de elementos originados en la corteza terrestre tales como Fe, K y Mn. Por el contrario, las muestras colectadas en la zona rural estuvieron más enriquecidas durante el período invernal respecto del estival.

Tabla 2.4: Composición elemental de TSP en los diferentes períodos, de acuerdo a cada zona de muestreo.

Composición elemental (ng/m ³) ± EE	Zona de muestreo					
	Urbana		Periurbana		Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
As	31,63±4,84	30,01±4,72	33,65±3,34	37,17±4,61	33,67±6,96	36,29±6,96
B	148,95±60,42	139,35±58,89	122,04±17,87	133,01±24,63	24,15±23,79	98,14±23,79*
Ba	1432,10±496,07	682,28±483,51	983,82±121,87*	621,85±167,99	841,15±313,31	1179,98±313,31
Be	2,80±0,76	3,42±0,74	3,26±0,34	3,23±0,47	1,91±0,83	4,14±0,83*
Bi	20,17±3,66*	11,36±3,57	10,11±2,33	11,51±3,21	7,48±4,06	16,66±4,06*
Cd	17,00±10,17	17,00±9,92	47,01±29,28	15,52±40,36	3,17±2,06	9,26±2,06*
Co	26,07±8,49	17,49±8,28	41,87±7,83	24,35±10,80	25,57±8,47	35,65±8,47
Cr	230,78±32,77*	146,10±31,94	225,60±53,50	221,52±73,74	347,08±67,50	219,04±67,50
Cu	510,15±918,41	2237,71±895,15	613,45±104,20	580,76±143,63	285,53±66,82	349,84±66,82
Fe	29162,88±11301,41	26386,14±11015,26	40067,76±6295,38	33298,48±8677,58	39756,28±11891,91	44760,65±11891,91
K	26957,34±8711,46	17668,08±8490,89	32797,04±4324,39	23044,17±5960,76	23624,56±9364,20	38833,16±9364,20
Mg	25631,98±9584,63	23608,95±9341,94	39772,21±6545,74*	21499,36±9023,68	25841,26±23573,54	69144,85±23573,54
Mn	3867,20±1926,80	828,64±1878,02	1530,44±179,49*	946,15±247,42	1220,28±511,51	1962,51±511,51
Mo	18,10±4,04	16,04±3,94	20,10±3,87	17,84±5,33	14,34±3,06	16,42±3,06
Na	60631,25±8146,78	51489,49±7940,50	42552,38±5130,74	53823,07±7072,24	49503,50±7159,57	46116,52±7159,57
Ni	169,78±27,33	120,82±26,64	166,54±16,69*	113,61±23,00	265,11±29,55*	154,01±29,55
Pb	319,24±498,27	946,76±485,65	588,40±277,16	762,63±382,04	185,32±212,40	510,11±212,40
Sr	819,33±426,82	371,81±416,01	604,85±74,4*	371,94±102,65	690,53±302,00	1003,10±302,00
Tl	0,60±0,18	0,25±0,18	1,60±1,22	2,85±1,67	0,31±0,63	1,45±0,63
V	68,87±28,72	63,84±27,99	89,81±11,01	65,59±15,18	102,58±44,99	132,50±44,99
Zn	5031,43±1357,12	7010,05±1322,76	5118,57±933,98	5738,25±1287,41	2937,84±650,12	2854,49±650,12

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Se observó un enriquecimiento de TSP en elementos provenientes tanto de la corteza terrestre como de origen antropogénico en la zona rural, mientras que, en las zonas urbana y periurbana, los elementos más abundantes fueron principalmente antropogénicos. Esto se ve reflejado en el Biplot que resultó del PCA (**Figura 2.2**). Además, el PCA identificó dos componentes que explicaban el 100 % de la varianza total. El primer componente estuvo representado por Cr, Cu, Fe, Mg y V, que en general son de origen natural, mientras que el segundo componente estuvo representado por Ba, Cd y Tl, de origen tanto natural como antropogénico (**Tabla 2.5**).

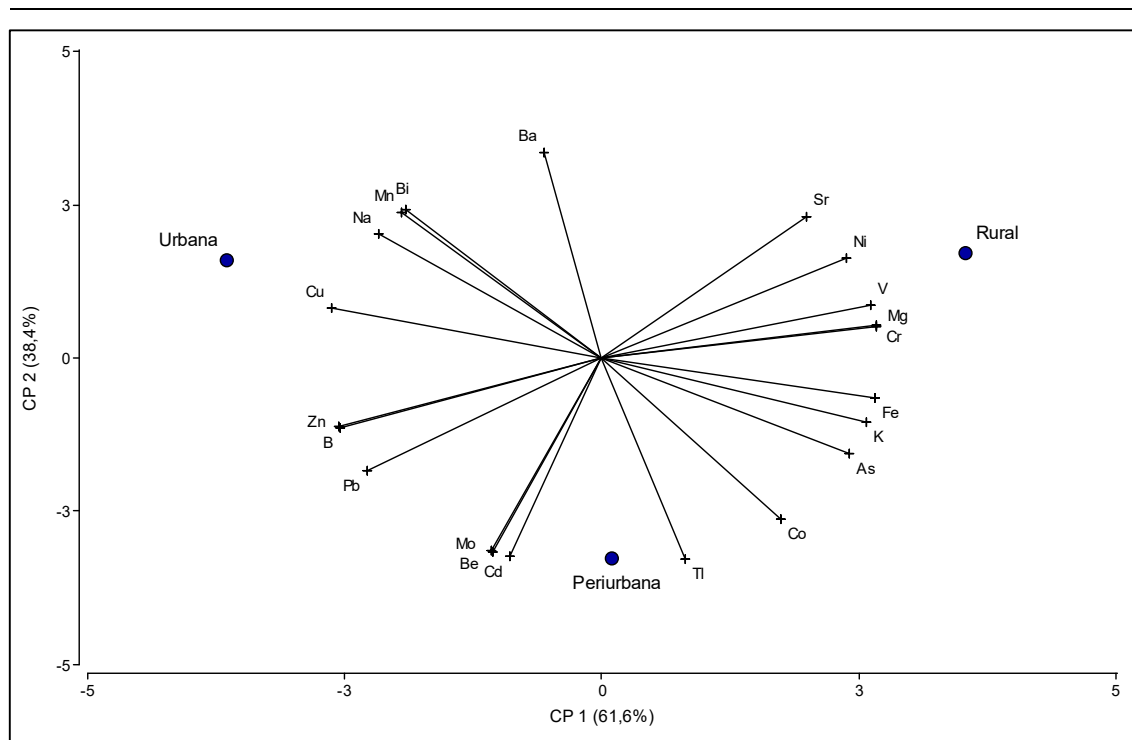


Figura 2.2: Asociaciones entre las zonas de muestreo y las concentraciones de la composición elemental en TSP.

Tabla 2.5: Autovectores para la composición elemental de TSP obtenidos con PCA.

Variable	e1	e2
As	0,25	-0,16
B	-0,26	-0,12
Ba	-0,06	0,34
Be	-0,11	-0,32
Bi	-0,20	0,25
Cd	-0,09	-0,33
Co	0,18	-0,27
Cr	0,27	0,05
Cu	-0,27	0,08
Fe	0,27	-0,07
K	0,26	-0,11
Mg	0,27	0,05
Mn	-0,20	0,24
Mo	-0,11	-0,32
Na	-0,22	0,21
Ni	0,24	0,17
Pb	-0,23	-0,19
Sr	0,21	0,24
Tl	0,08	-0,34
V	0,27	0,09
Zn	-0,26	-0,11

2.3.3 FE para PM_{2.5}

El análisis de FE demostró un patrón de enriquecimiento similar en todas las zonas de muestreo. Los elementos B, Tl, Cr, As, Mo, Pb, Zn, Cu, Cd y Bi serían de origen antropogénico mientras que Mg, Fe, K, V, Na, Mn y Ba tendrían un origen natural. Finalmente, Be, Co y Ni podría originarse tanto a partir de fuentes antropogénicas en la zona urbana como fuentes naturales en la zona rural (**Figura 2.3**).

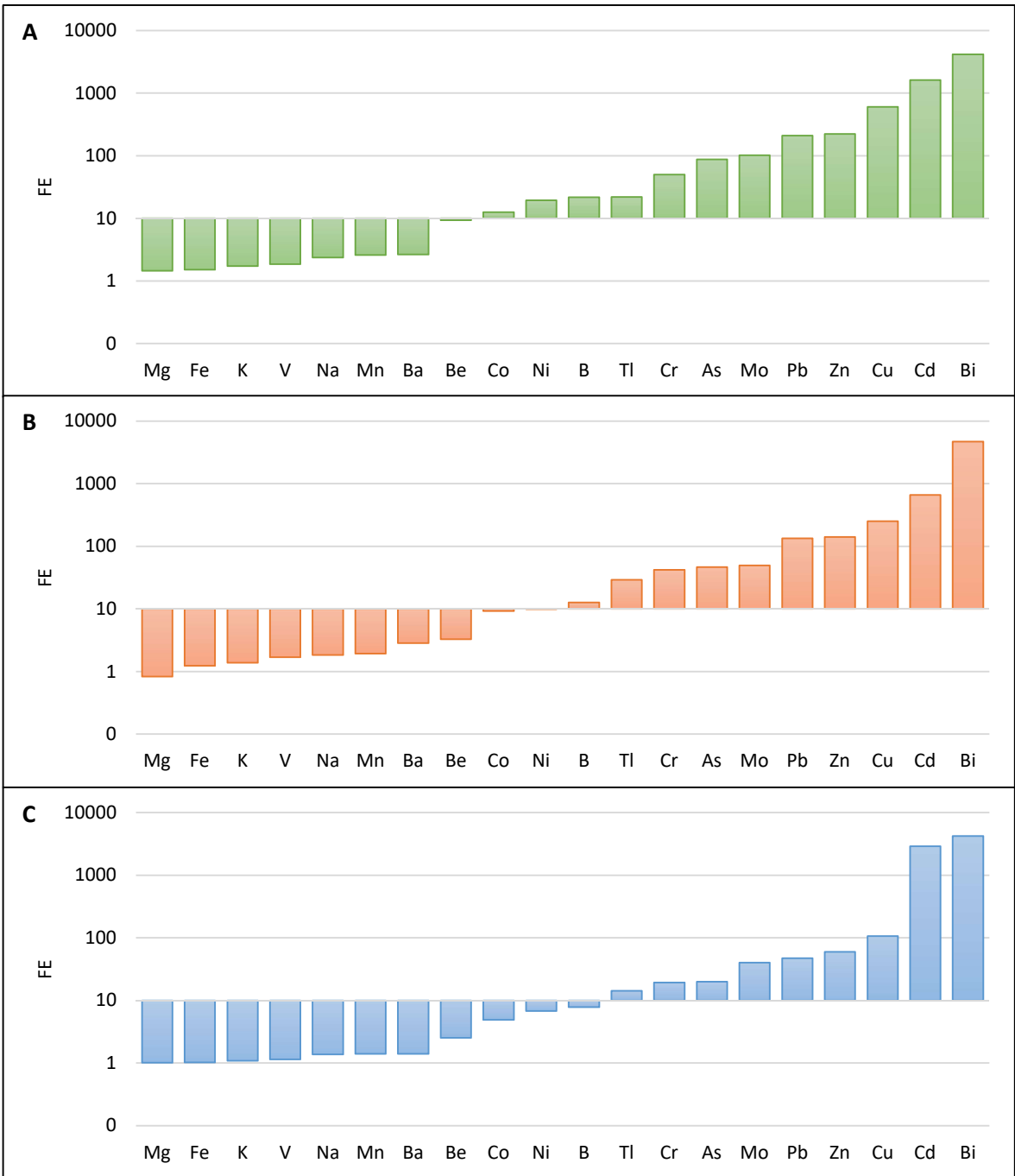


Figura 2.3: Factor de Enriquecimiento obtenido para la composición elemental del PM_{2.5} de la zona urbana (A), periurbana (B) y rural (C).

2.3.4 FE para TSP

El análisis de FE en TSP colectado en zonas urbana y periurbana demostró una menor influencia de fuentes antropogénicas, ya que la mayoría de los elementos obtuvieron valores de FE menores a 10, mientras que el TSP colectado en zona rural mostró una contribución similar tanto de fuentes antropogénicas como naturales (**Figura 2.4**).

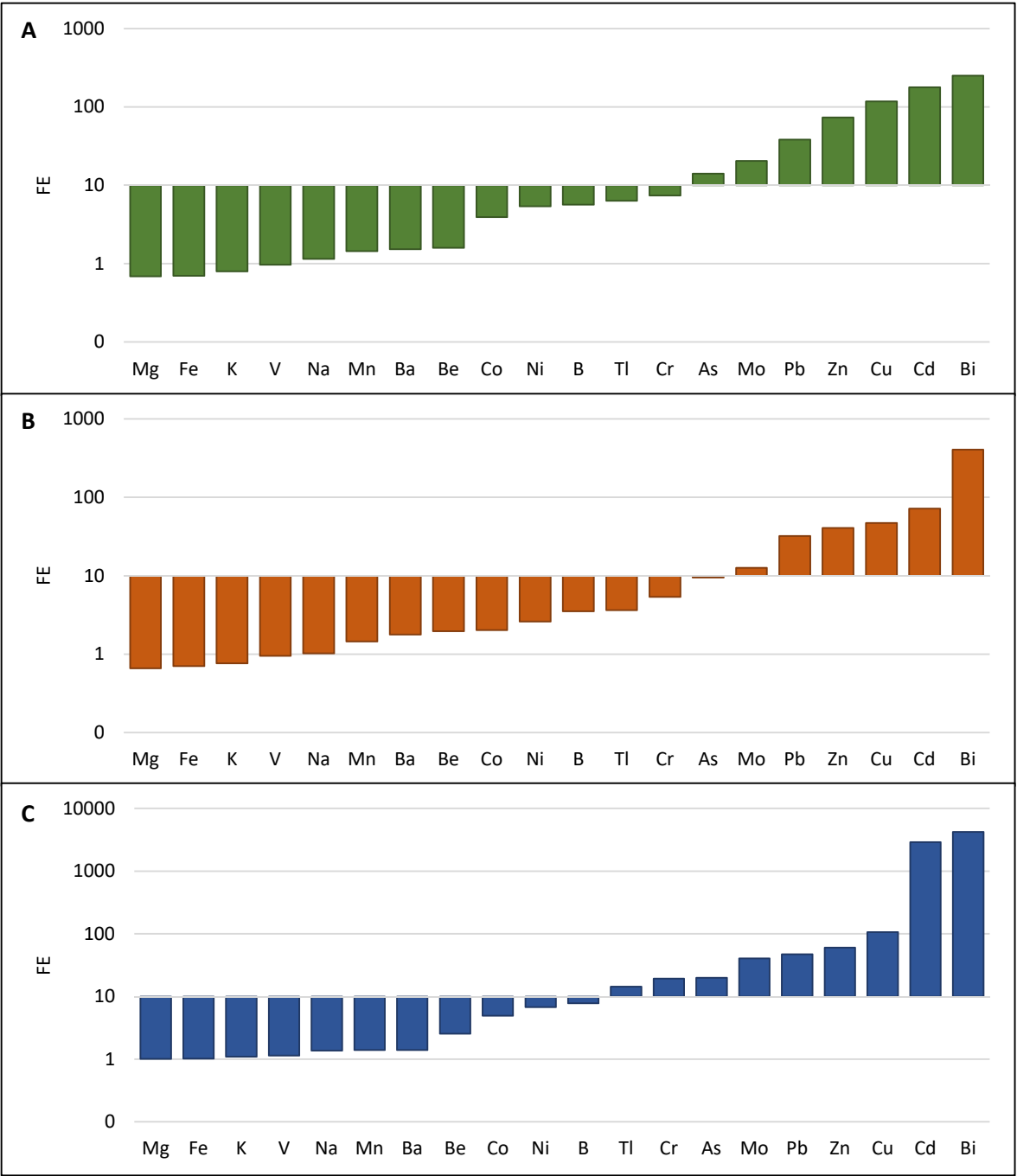


Figura 2.4: Factor de Enriquecimiento obtenido para la composición elemental del TSP de la zona urbana (A), periurbana (B) y rural (C).

2.4 Discusión

La concentración de elementos asociados a PM estuvo en el orden de las informadas para ambientes internos en otras partes del mundo (Balasubramanian y Lee, 2007; Satsangi et al., 2014; Srithawirat et al., 2016).

El Fe es el metal más importante y uno de los mayores constituyentes de la litósfera terrestre, por lo que sus concentraciones en el suelo son muy altas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Ni también es un elemento constituyente del suelo (Srithawirat et al., 2016), aunque también es empleado en la industria (McGranahan y Murray, 2003). De la misma manera sucede con Sr, que proviene del suelo (Zwozdziak et al., 2013) y es utilizado en la producción de cerámicos y vidrio, así como en electrónica (Zhu et al., 2012). Estos tres elementos, junto con Mg, K, Na y V, se encontraron en mayores concentraciones en la zona rural, lo cual indica que su principal fuente de emisión serían partículas erosionadas del suelo. Esto se relaciona con la mayor proporción de suelo desnudo que hay en zonas rurales, favoreciendo la resuspensión de partículas por el viento y el ingreso en el interior de los hogares. Los valores calculados de FE confirman esta hipótesis.

Las fuentes de emisión a la atmósfera de Cd son principalmente de origen industrial y agrícola (McGranahan y Murray, 2003; Bermúdez, 2011), aunque la actividad volcánica, los incendios forestales y la erosión eólica de suelos y rocas, también pueden contribuir a sus niveles en el aire (Alloway y Steinnes, 1999). Además, como generalmente se encuentra adsorbido a partículas pequeñas, puede viajar largas distancias (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Los valores del FE de este elemento indican un origen antropogénico en todas las zonas de estudio y para ambas fracciones de PM. En PM_{2.5} los mayores valores se encontraron en las muestras colectadas durante el período invernal, lo cual sugiere un aporte de fuentes de emisión internas. Además, los mayores valores de Cd encontrados en la zona rural podrían deberse al uso de fertilizantes, tal como sugiere Bermúdez (2011). En TSP los mayores valores de Cd se observaron en partículas colectadas durante el verano, lo cual sugiere el aporte de partículas desde el exterior resuspendidas por el viento. Se determinaron mayores niveles de Cd en partículas colectadas en la zona periurbana, lo cual podría deberse al aporte de industrias.

Mn tiene un origen tanto natural como antropogénico, ya que forma parte de los elementos constituyentes de la corteza terrestre, pero también es utilizado en aleaciones de metales, en baterías eléctricas, como pigmento y en agricultura como fertilizante y fungicida. Además,

el Mn reemplazó al Pb como aditivo en muchas formulaciones de combustibles fósiles (ATSDR, 2012). En ambientes internos se han determinado trazas de Mn que fueron atribuidos a la resuspensión de polvo por el movimiento de las personas o mascotas dentro de las viviendas (Chao y Wong, 2002). Los valores de FE sugieren un origen natural de este elemento en las tres zonas estudiadas, por lo que los niveles detectados en el interior de las viviendas podrían deberse en su mayoría a la resuspensión de partículas de suelo. Los mayores niveles de Mn detectados en PM_{2.5} durante el período invernal sugieren además un aporte de alguna fuente de emisión interna. En TSP se encontraron valores muy altos de Mn en la zona urbana, lo cual sugiere que las partículas más grandes podrían estar enriquecidas por emisiones vehiculares, además del Mn que proviene de la corteza terrestre.

Ba está presente de manera natural en la corteza terrestre, siendo la resuspensión de polvo su principal origen en el aire (ATSDR, 2007). Asimismo, está presente en algunos combustibles fósiles (Monaci y Bargagli, 1997), es utilizado en la producción de ladrillos, vidrios y cerámicos, en la industria química y en la producción de pinturas. En el presente estudio, el Ba aparece asociado a las zonas urbana y rural, sin embargo, los valores de FE indicarían que su principal origen, aun en zonas urbanas, es la resuspensión de suelo. Además, en el PM_{2.5} está más concentrado durante el período invernal, mientras que en el TSP se encuentra en mayores concentraciones durante el período estival. Cabe destacar que en TSP, este elemento es varios órdenes de magnitud mayor que en PM_{2.5}, reafirmando su origen natural.

De la misma manera, Be es un elemento que está naturalmente en el suelo, por lo que su presencia en el aire se debe principalmente a la resuspensión de partículas (ATSDR, 2002). Esto podría explicar por qué se detectaron niveles muy semejantes de Be en TSP en todas las zonas y en las zonas urbanas y periurbanas en la fracción de PM_{2.5}. Si bien los valores calculados de FE indicarían un origen natural, no se puede descartar un posible aporte antropogénico por el uso de fertilizantes asociado a las partículas de suelo en zonas rurales (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). De hecho, se observó un enriquecimiento en Be en muestras de PM_{2.5} colectadas en zona rural.

Co forma parte de la corteza terrestre (Nordberg et al., 2014) pero también es utilizado en aleaciones metálicas, elementos magnéticos, como catalizador químico, como pigmento en pinturas, en combustibles fósiles y fertilizantes fosfatados, entre otros (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Nuestros resultados indican que las partículas de PM_{2.5} están enriquecidas

con Co en la zona urbana, el que tendría un origen antropogénico, mientras que en zonas periurbana y rural Co aparece asociado a TSP por lo que se originaría principalmente de partículas de polvo resuspendidas. Asimismo, sus mayores niveles se encontraron durante el período estival para ambas fracciones particuladas, por lo que se originaría en fuentes de emisión externas.

El B es un elemento naturalmente presente en la corteza terrestre, característico de aerosoles marinos y actividades volcánicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007), aunque también puede ingresar a la atmósfera por emisiones de industrias de vidrio, cerámicas, químicas y plantas de generación de energía que emplean biomasa y carbón como combustible (ATSDR, 2010). La mayor concentración de B en partículas finas y gruesas durante el período invernal podría deberse a su presencia en vidrios y cerámicos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). En TSP el FE indica un origen natural, por lo que su presencia en partículas grandes se debería a la resuspensión del polvo depositado en ambientes internos, que ingresan desde el exterior. En $PM_{2.5}$ por el contrario, el B tendría origen antropogénico en las zonas urbanas y periurbanas, probablemente debido a una contribución simultánea de fuentes naturales (resuspensión de polvo) y antropogénicas, mientras que en zona rural tendría un origen natural.

El Tl ingresa a la atmósfera principalmente como resultado de combustión de carbón, quema de residuos sólidos o emisiones de plantas de cemento (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Si bien hace algunos años se utilizó en la producción de pesticidas, actualmente este uso está prohibido debido a sus conocidos efectos tóxicos (ATSDR, 1992). En todas las fracciones, los mayores niveles se encontraron en el período invernal y en partículas colectadas en zonas rural o periurbana.

Si bien Cr tiene un origen natural, también es utilizado en las industrias metalúrgica y química (ATSDR, 2012a), como pigmento amarillo y forma parte de aleaciones en autopartes (Srithawirat et al., 2016). Se detectaron mayores concentraciones de Cr en el $PM_{2.5}$ urbano, por lo que tendría su origen en actividades antropogénicas tal como indica el valor del FE calculado, mientras que en TSP los valores levemente mayores en la zona rural sugieren el aporte de fuentes naturales. El hecho de que los niveles de Cr fueron levemente mayores durante el período estival para ambas fracciones analizadas, sugiere un incremento del aporte externo de partículas en dicho período.

En Argentina, As es un contaminante característico de suelos y aguas subterráneas en la llanura pampeana (Bermúdez, 2011). Hasta los años '70 se lo utilizaba además en la producción de pesticidas a gran escala, aunque su uso disminuyó en los últimos años, aún se lo utiliza para la preservación de madera, elementos fotoeléctricos y en baterías de Pb ácido. Los valores de FE obtenidos en el presente estudio sugieren un origen antropogénico para todas las fracciones y zonas analizadas, siendo las muestras del período invernal y zona periurbana las más enriquecidas con este elemento. Sin embargo, sus valores de FE podrían estar afectados por los elevados niveles de As presentes en los suelos de las zonas analizadas.

La presencia de Mo en el aire en general está poco estudiada. Se libera a la atmósfera por incineración de carbón y por quema de biomasa (ATSDR, 2017), empleándose además en la producción de aleaciones metálicas, en la industria electrónica y como catalizador químico. Los valores de FE sugieren un origen antropogénico de Mo para todas las zonas analizadas y en ambas fracciones de PM. En el presente estudio se determinaron concentraciones traza de este metal similares en las dos fracciones de partículas y en los dos períodos de muestreo.

Estudios previos asocian los mayores niveles de Cu en ambientes internos con la cercanía a calles de alto tránsito (Chao y Wong, 2002) debido al aporte de emisiones vehiculares por desgaste de los frenos (Weckwerth, 2001). Otros autores proponen que se origina también por el uso y desgaste de utensilios de cocina (Jellesen et al., 2006). En el presente estudio, las mayores concentraciones de este elemento se encontraron en la zona urbana durante el período invernal para ambas fracciones de PM, lo cual sugiere la contribución de fuentes de emisión internas, ya sea por resuspensión del polvo que ingresó a los hogares o bien por desgaste de utensilios metálicos. Los valores de FE confirman también un origen antropogénico de este metal, en todas las zonas de estudio.

Zn ingresa normalmente a la atmósfera por incineración de residuos sólidos, industrias cementeras y generación de energía por quema de combustibles fósiles (ATSDR, 2005), mientras que en ambientes internos podría emitirse por plásticos o pinturas que contienen Zn (Chao y Wong, 2002). Las mayores concentraciones de Zn se encontraron en la zona urbana y durante el período invernal, lo cual sugiere la presencia de materiales y elementos que aportan Zn dentro de las viviendas. Los valores de FE confirman también el origen antropogénico de este elemento en todas las zonas analizadas y para ambas fracciones particuladas.

El Pb era tradicionalmente considerado un marcador de las emisiones de los vehículos (Janssen et al., 1997), ya que se empleaba como aditivo en los combustibles fósiles. Aunque en Argentina desde el año 1995 ya no se emplea combustible adicionado con Pb, aun se detecta en niveles traza en ambientes urbanos debido al aporte de partículas de desgaste de frenos y caucho de las ruedas (Harrison et al., 2003; Lough et al., 2005). En el presente estudio se encontraron mayores niveles de Pb en las zonas urbana y periurbana durante el período invernal, lo cual sugiere que el principal origen de Pb en el interior de los hogares son pinturas y materiales de construcción (Srithawirat et al., 2016), lo cual estaría confirmado por los valores de FE, que sugieren un origen antropogénico.

Existe muy poca información sobre los niveles de Bi en la atmósfera, si bien se conoce que es emitido desde minas metálicas, plantas químicas o metalúrgicas, combustión de carbón e incineración de residuos. De manera natural llega al ambiente por erupciones volcánicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Los valores de FE calculados indican un origen antropogénico de Bi. En PM_{2.5} se encontraron mayores niveles de Bi en las zonas periurbana durante el período invernal y rural durante el período estival, lo cual sugiere una fuente de emisión mixta. Mientras que en las partículas más grandes los niveles de Bi fueron mayores en la zona urbana para el período estival y en las zonas periurbana y rural para el período invernal, sugiriendo fuentes de emisión tanto naturales como antropogénicas. Sin embargo, para estimar mejor las fuentes y orígenes del Bi, son necesarios estudios más detallados.

En general se observó que en el PM_{2.5} colectado en zonas urbana y periurbana predominan elementos de fuentes antropogénicas (p. ej.: Mo, Cr, Zn, As), mientras que en muestras colectadas en la zona rural los elementos se originan tanto de fuentes naturales como antropogénicas (p. ej.: Cd, Ni, Fe, Tl, K). Por el contrario, en el TSP se observó una combinación de elementos de origen tanto natural como antropogénico en todas las zonas de muestreo. Esto podría deberse a que la composición del particulado más grueso se ve más afectada por las partículas de origen natural (Srithawirat et al., 2016).

2.5 Conclusiones

- El PM_{2.5} de las zonas urbana y periurbana estuvo mayormente enriquecido con elementos de origen antropogénico, tales como Mo, Cu y Pb, mientras que el de la zona rural estuvo principalmente enriquecido por elementos de origen natural, como Fe, Mn y Na. En

TSP los elementos de origen natural presentaron mayores contribuciones a la composición elemental de todas las zonas analizadas, especialmente en las zonas urbana y periurbana.

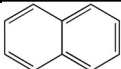
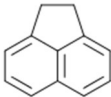
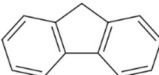
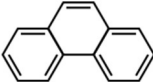
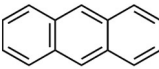
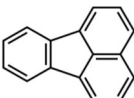
- En general, el período estival presentó mayores niveles de elementos por cada m³ de aire analizado.
- En general, las muestras de partículas más finas colectadas en invierno estuvieron más enriquecidas en todos los elementos, aunque sin significancia estadística en la mayoría de los casos, posiblemente debido a la gran variabilidad en los datos, que resta potencia a los análisis estadísticos.
- Como era de esperar, los elementos mayoritarios en la corteza terrestre también fueron los más abundantes en las muestras de partículas colectadas.
- De acuerdo a los elementos determinados en el PM, las fuentes de emisión en ambientes internos podrían incluir cocción (se emiten partículas de Co y Cu), pinturas (Mn, Cr y Pb), plásticos (Zn) y elementos electrónicos (Mo).
- Los resultados obtenidos en el presente trabajo constituyen una información preliminar acerca de las posibles fuentes de emisión de elementos en ambientes internos. Sin embargo, las tendencias observadas se deberían confirmar ampliando el estudio a otras zonas de la ciudad o bien aumentando el número de muestras colectadas.

Capítulo 3: Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en diferentes fracciones de material particulado colectado en el interior de viviendas

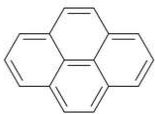
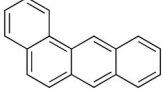
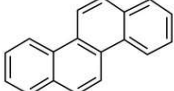
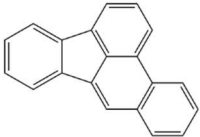
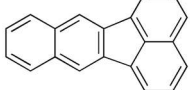
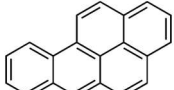
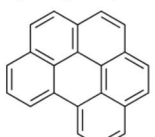
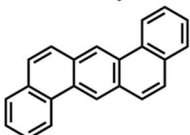
3.1 Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de compuestos orgánicos con dos o más anillos aromáticos unidos, relativamente poco solubles en agua y lipofílicos (Maroni et al., 1995; **Tabla 3.1**). Cientos de HAPs individuales son liberados al medio ambiente tanto por procesos antropogénicos (por combustión incompleta o pirólisis de materia orgánica) como por procesos naturales (incendios forestales, erupciones volcánicas o síntesis y degradación biológica de biomasa). Los HAPs de peso molecular más ligero están predominantemente en estado gaseoso, mientras que los compuestos con más de cuatro anillos, más pesados, se encuentran generalmente adsorbidos a las partículas que forman los aerosoles (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; EC PAH WG, 2001). La mayoría de los HAPs constituyen un riesgo para la salud humana ya que son procarcinógenos, carcinogénicos o mutagénicos y pueden afectar también los sistemas inmunitario y cardiovascular (OMS, 2010).

Tabla 3.1: Estructura de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios para la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA), y algunas de sus características químicas.

HAPs	Abreviatura	Fórmula molecular	Estructura química	Masa molar
Naftaleno	Naf	$C_{10}H_8$		128,17 g/mol
Acenafteno	Ace	$C_{12}H_{10}$		154,2 g/mol
Fluoreno	Flu	$C_{13}H_{10}$		166,22 g/mol
Fenantreno	Fen	$C_{14}H_{18}$		178,23 g/mol
Antraceno	Ant	$C_{14}H_{10}$		178,23 g/mol
Fluoranteno	Fla	$C_{16}H_{10}$		202,25 g/mol

(Tabla 3.1 cont.)

HAPs	Abreviatura	Fórmula molecular	Estructura química	Masa molar
Pireno	Pir	C ₁₆ H ₁₀		202,25 g/mol
Benzo(a)antraceno	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂		228,29 g/mol
Criseno	Cri	C ₁₈ H ₁₂		228,29 g/mol
Benzo(b)fluoranteno	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂		252,32 g/mol
Benzo(k)fluoranteno	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂		252,32 g/mol
Benzo(a)pireno	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂		252,31 g/mol
Benzo(g,h,i)perileno	B(ghi)P	C ₂₂ H ₁₂		276,30 g/mol
Dibenzo(a,h)antraceno	DiB(ah)A	C ₂₂ H ₁₄		278,35 g/mol

Las concentraciones de HAPs en la atmósfera dependen de las variaciones en sus fuentes de emisión, así como de condiciones meteorológicas ya que, por ejemplo, las altas temperaturas favorecen la volatilización de compuestos y el viento puede contribuir a diluir o concentrar compuestos generados a escala local (Harrison et al., 1996; Matsumoto et al., 1998; Caricchia et al., 1999). Sin embargo, no se conoce cuánto influyen las condiciones meteorológicas en la concentración de HAPs en ambientes internos (Kingham et al., 2000; Liu et al., 2001; Naumova et al., 2002).

En el interior de edificaciones los HAPs pueden provenir no sólo de la infiltración de aire exterior, sino también de fuentes de emisión internas tales como el humo de cigarrillo, cocción de alimentos, calefacción con estufas a combustible, chimeneas abiertas, quema de incienso, velas, etc. (Baek et al., 1991; Lau et al., 1997; Zhu et al., 1997; Fromme et al., 1998; Li y Ro, 2000; Lung et al., 2003). Trabajos previos han demostrado que las

características de la vivienda, así como las actividades que se realizan en su interior tienen más importancia para los HAPs de bajo peso molecular que el aporte desde el exterior; mientras que el aporte de aire desde el exterior es la principal fuente de emisión de HAPs de cuatro o más anillos (Li et al., 2005).

En nuestro país existen antecedentes de determinaciones de HAPs en atmósferas urbanas (Rehwagen et al., 2005; Carreras et al., 2013; Amarillo et al., 2014; Amarillo et al., 2016; Tavera Busso et al., 2017), pero hasta el momento no se conoce cuáles podrían ser sus concentraciones en ambientes internos.

3.1.1 Objetivo General

Determinar HAPs en muestras de $PM_{>2.5}$, $PM_{<1}$ + fase gaseosa y TSP colectadas en el interior de viviendas.

3.1.2 Objetivos Particulares

- Optimizar una metodología para la identificación y cuantificación de HAPs en extractos orgánicos de PM.
- Analizar la composición y concentración de HAPs en las diferentes fracciones de PM y zonas de muestreo.
- Analizar variaciones estacionales en la concentración de HAPs.

3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Sitios de muestreo y toma de muestras

Para el análisis de la composición orgánica de HAPs, se utilizaron las muestras de $PM_{>2.5}$, $PM_{<1}$ + fase gaseosa y TSP, tal como se detalla en las **Secciones 1.2.1 y 1.2.2 del Capítulo 1**.

3.2.2 Extracción de compuestos orgánicos

3.2.2.1 PM_{>2.5}

Para la extracción de HAPs a partir de PM_{>2.5}, se sonicó cada PUF en 25 mL de diclorometano (DCM) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se extrajo y se reservó el solvente y cada muestra fue sometida a un segundo ciclo de extracción igual al primero. Se juntaron ambos extractos y se concentraron mediante rotavapor, hasta llegar a aproximadamente 2 mL. Cada extracto fue luego filtrado utilizando filtros de teflón (0,22 µm de poro) empleando alícuotas de DCM para el lavado, el cual fue colectado junto con cada muestra respectivamente. Finalmente, cada muestra fue enrasada a 5 mL de volumen final. Se tomó 1 mL de cada extracto que fue colocado en un vial de 2 mL previamente acondicionado (a 450 °C durante 5 h en mufla). El contenido del vial se llevó a sequedad y luego se resuspendió en 0,500 mL de acetonitrilo (ACN) calidad HPLC. La muestra restante se almacenó en freezer a -20 °C, en viales de vidrio color caramelo, para posteriores determinaciones (Carreras et al., 2013).

3.2.2.2 PM_{<1} + fase gaseosa

Se colocaron 25 mL de DCM en cada frasco con carbón activado y se llevó a agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. Se separó el solvente empleado en un matraz y se realizó un segundo ciclo de extracción en cada muestra. Luego, se juntaron ambos solventes de extracción y cada muestra se concentró en un rotavapor, hasta volumen final aproximado de 2 mL. Posteriormente se procedió como con las muestras de PM_{>2.5} (**Sección 3.2.2.1**).

3.2.2.3 TSP

Se colocaron 25 mL de DCM en cada frasco de deposición total, agitando suavemente de manera manual bajo campana y a temperatura ambiente. El extracto se trasvasó a un Erlenmeyer y el procedimiento se repitió una vez más uniendo ambos extractos. Los mismos se sonicaron durante 60 minutos a temperatura ambiente y se concentraron en rotavapor hasta volumen final aproximado de 2 mL. Posteriormente se procedió como se indicó para las muestras de PM_{>2.5} (**Sección 3.2.2.1**).

3.2.3 Composición de HAPs

Los análisis de determinación y cuantificación de HAPs fueron llevados a cabo de acuerdo a Tames et al. (2019). Brevemente, los valores de emisión y absorción óptimos teóricos para cada HAP, así como los eluyentes empleados se seleccionaron considerando reportes anteriores (Peltonen y Kuljukka, 1995; Schauer et al., 2003; Dionex, 2009; Szulejko et al., 2014). Luego estos valores se comprobaron experimentalmente empleando 25 μ L de estándar de HAPs (concentración: 1 ppm de cada HAP; Supelco, Sigma). Además, se determinó experimentalmente el flujo óptimo de los eluyentes seleccionados (ACN grado HPLC y agua MilliQ) y el programa de la curva no isocrática.

Se determinaron las concentraciones de: naftaleno (Naf), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo(a,h)antraceno (B(ah)A), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(k)luoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), dibenzo(ah)antraceno (DiB(ah)A) y benzo(ghi)perileno (B(ghi)P). Para ello se empleó un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés, Dionex Ultimate 3000, Thermo Scientific), con una columna C-18 de fase reversa (Vydac 201TP 250 mm x 2.1 mm i.d., 5 μ m) y detector de fluorescencia (FL). Para la curva de calibración se utilizaron cinco niveles de concentración (entre 0,1 y 25 μ g/L) de estándar de HAPs (concentración: 1 ppm de cada HAP; Supelco, Sigma). El coeficiente de determinación (R^2) para todos los compuestos fue superior a 0,9991 ($p < 0,005$).

Para determinar los tiempos de cambios de absorción y emisión de FL reales, se realizaron 45 corridas cromatográficas primero, manteniendo constante el valor de absorción y variando el de emisión y luego se realizó el proceso inverso. Los valores de absorción probados fueron: 230, 250, 270, 290 y 310 nm, en tanto que los de emisión: 320, 350, 380, 395, 410, 425, 440, 470 y 500 nm.

3.2.4 Control de calidad

A fin de determinar la eficiencia del método a través del rendimiento real de la extracción, se llevó a cabo un control de calidad empleando filtros con y sin PM depositado sobre su superficie. Para ello, los filtros fueron previamente lavados tres veces con DCM, secados en estufa a 60 °C y divididos en dos grupos: un conjunto fue reservado en la estufa (blanco) en tanto que el otro fue empleado para recolectar PM_{2.5} (con material). Posteriormente, ambos

grupos fueron subdivididos en partes iguales y se añadió estándar a un subgrupo para obtener una concentración de 25 µg/L en el volumen final de extracción de 1 mL. Los grupos configurados resultantes fueron: 1) blanco, 2) blanco + estándar, 3) con material y 4) con material + estándar. Todos los filtros de todos los grupos fueron extraídos con la metodología detallada anteriormente. Se calcularon porcentajes de recuperación para cada caso y se consideró recuperación satisfactoria aquellos en los cuales dicho porcentaje fuera superior al 85 %.

3.2.5 Identificación de fuentes de HAPs

Para identificar las posibles fuentes de HAPs en las viviendas analizadas, se calcularon cocientes entre algunos de los compuestos analizados y se compararon con valores de estudios previos (**Tabla 3.2**).

Tabla 3.2: Cocientes entre HAPs calculados y sus valores de referencia correspondientes.

Cocientes	Valor de referencia y fuente de HAPs	Referencia bibliográfica
Flu / (Flu + Pir)	< 0,5: emisiones de nafta. > 0,5: emisiones de diésel.	Ravindra et al., 2008
Ant / (Ant + Fen)	< 0,1: emisiones vehiculares. > 0,1: combustión de biomasa (madera/carbón).	Katsoyiannis et al., 2007
B(a)A / (B(a)A + Cri)	0,16: muestras rurales. 0,33: emisiones de vehículos catalíticos. 0,39: emisiones de gas natural. 0,43: emisiones de nafta. 0,50: emisiones industriales y de tránsito pesado. 0,65: emisiones de diésel.	Sienra et al., 2005
Fen / (Fen + Ant)	< 0,7: quema de biomasa (madera/carbón). > 0,7: quema de aceites lubricantes y combustibles fósiles.	Alves et al., 2001
ΣLHAPs / ΣPHAPs ^a	< 1: origen petrogénico (petróleo crudo). > 1: origen pirogénico. ~ 5: emisiones de cocción internas.	Zhang et al., 2008 Li et al., 2003
ΣCHAPs / ΣHAPs ^b	0,3: tránsito pesado a diésel. 0,41: automóviles no catalíticos. 0,51: automóviles catalíticos. ~ 1: combustión de biomasa.	Rogge et al., 1993 Ravindra et al., 2008

^a LHAPs: HAPs de bajo peso molecular (dos y tres anillos de benceno); PHAPs: HAPs de peso molecular alto (cuatro y cinco anillos de benceno).

^b ΣCHAPs: HAPs derivados de la combustión (Fla, Pir, B(a)A, Cri, B(b)F, B(k)F, B(a)P y B(ghi)P).

3.2.6 Análisis estadísticos

Para el análisis de los cromatogramas se empleó el software integrado Chromeleon 7.2.0.3765 (Dionex, Thermo Scientific). Los valores de HAPs fueron referidos al volumen de aire filtrado (m^3), y sus concentraciones expresadas en ng/m^3 .

Se realizaron análisis de la varianza para la comparación entre zonas y períodos de muestreo, así como para cada fracción de PM analizada. También se realizaron análisis de componentes principales para la caracterización de cada zona y período estudiado. Para los análisis estadísticos se utilizó el software InfoStat v.2017p, acoplado a R 3.4.0.

3.3 Resultados

3.3.1 Desarrollo de metodología para la cuantificación de HAPs

Con la información teórica obtenida de bibliografía, se armó el programa de corrida para HPLC, que tiene una duración total de 25 minutos, temperatura de columna de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y postcolumna de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, flujo de trabajo de $0,8\text{ mL}/\text{min}$ y lectura UV constante a 254 nm . Cada muestra de prueba fue medida siete veces, de esta manera se pudo calcular un coeficiente de variación (CV) para cada compuesto.

Con los datos de cuentas obtenidos a partir de las corridas realizadas se determinó la absorción/emisión máxima para cada compuesto (por ejemplo, para fenantreno: **Figura 3.1**). Cada valor fue cotejado luego con los de los compuestos cuyas eluciones fueran próximas entre sí en el tiempo y se seleccionó una longitud de absorción y emisión óptimas para ese grupo de sustancias.

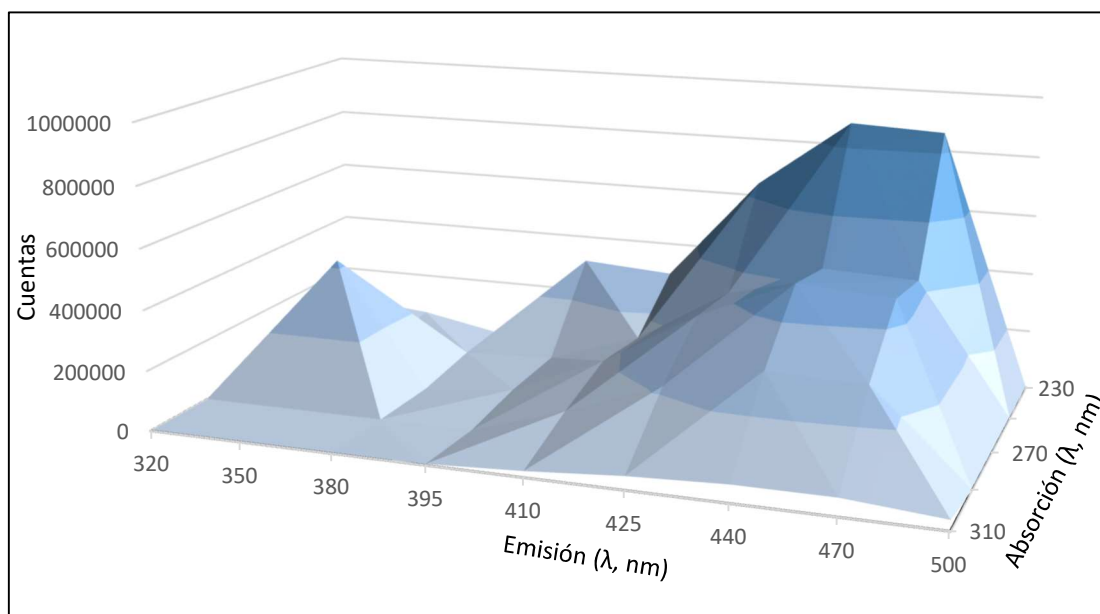


Figura 3.1: Curva de emisión/absorción de fenantreno, utilizada para determinar los valores óptimos del compuesto para el armado del programa final.

Los cambios de eluyentes y tiempos de absorción/emisión finalmente empleados se presentan en la **Figura 3.2**. En la **Tabla 3.3** se presentan los valores óptimos de emisión y absorción de cada compuesto, así como los límites de detección y cuantificación y los porcentajes de recuperación resultantes. Los mismos fueron calculados a partir de filtros blancos sembrados con estándar en concentraciones de 25 ppb. Cuando las concentraciones de los compuestos mostraban valores que se encontraban por encima de la curva de calibración, se realizaron diluciones seriadas 1:2 hasta obtener valores acordes a dicha curva. En la **Figura 3.3** se observan dos corridas cromatográficas resultantes de la metodología propuesta.

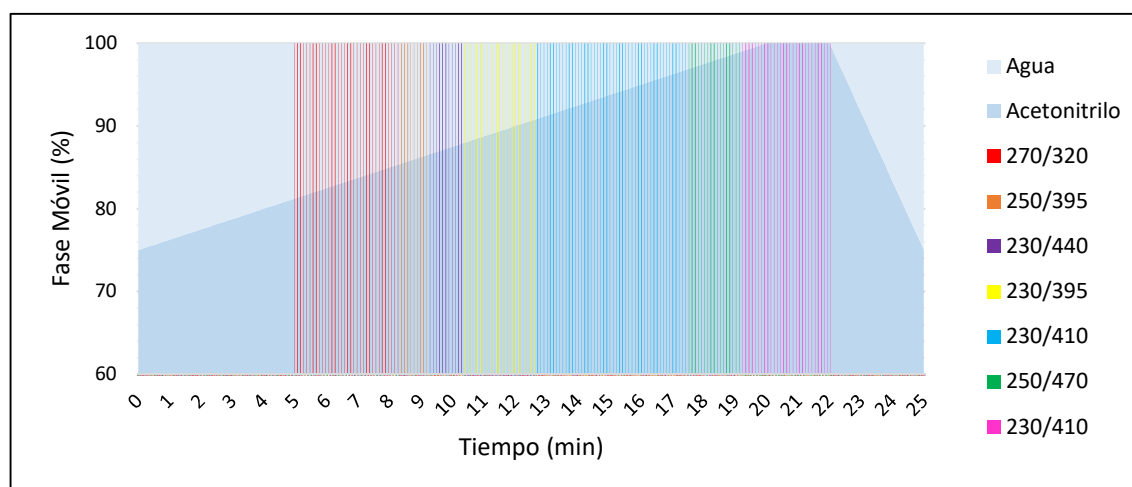


Figura 3.2: Programa de corrida utilizado para la detección y cuantificación de HAPs mediante HPLC.

Tabla 3.3: Tiempos de retención de los HAPs medidos, con sus respectivas longitudes de onda de absorción y emisión, límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ), porcentaje de recuperación y coeficiente de variación (% CV) de las muestras de prueba.

HAPs	Tiempo de retención (min $\pm 0,150$ min)	Longitud de absorción (λ)	Longitud de emisión (λ)	LOD	LOQ	Recuperación (%)	Variabilidad (% CV)
Naf	6,040	270	350	0,125	0,326	92,7	4,7
Ace	7,660	270	320	0,230	0,295	85,9	17,6
Flu	7,955	230	350	0,003	0,004	85,0	32,8
Fen	8,402	250	410	0,214	0,358	115,0	16,2
Ant	8,883	250	395	0,011	0,024	85,0	6,1
Fla	9,962	230	440	0,053	0,073	103,9	3,2
Pir	10,92	230	395	0,073	0,080	99,8	2,4
B(ah)A	12,375	230	395	0,003	0,008	85,0	2,1
Cri	14,837	250	410	0,199	0,568	115,0	1,2
B(b)F	15,147	230	410	0,016	0,043	85,0	1,8
B(k)F	16,327	270	410	0,028	0,069	100,6	1,9
B(a)P	16,863	230	410	0,053	0,138	85,0	3,4
DiB(ah)A	18,947	250	470	0,040	0,067	86,3	2,3
B(ghi)P	20,440	230	410	0,075	0,200	93,0	6,1

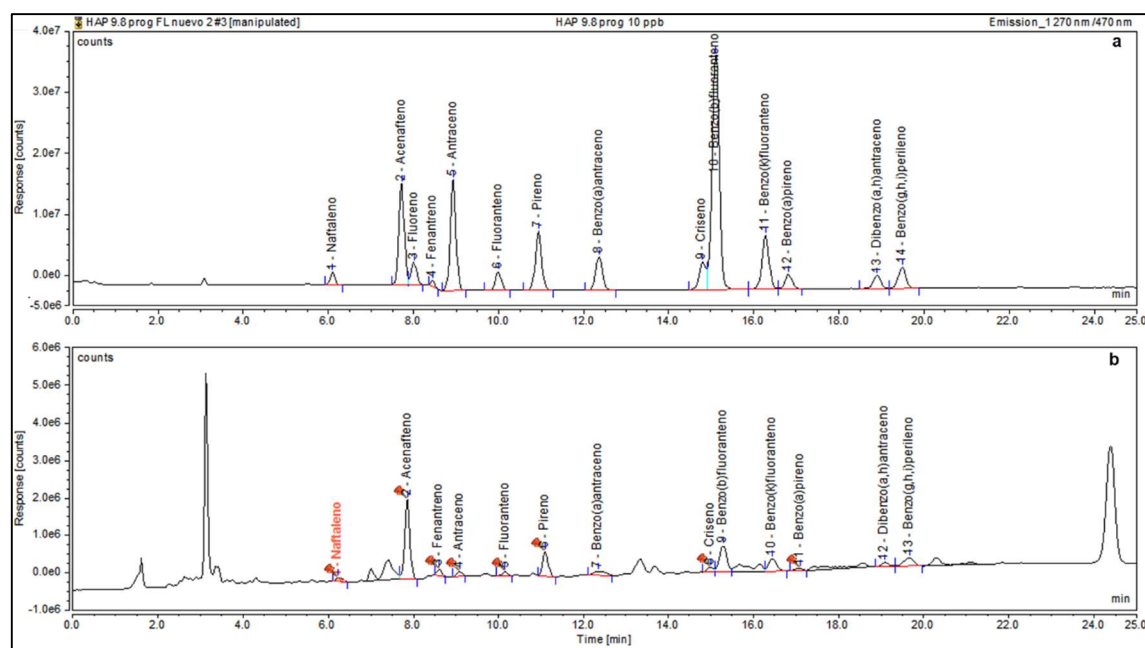


Figura 3.3: Cromatogramas de un estándar de HAPs 10 ppb (a) y de una muestra de material particulado extraída con la metodología propuesta (b).

3.3.2 HAPs en muestras de PM_{>2.5}

En la **Tabla 3.4** se presentan las concentraciones de PM_{>2.5} en la zona urbana y periurbana, en ambos períodos de muestreo. En la zona urbana se cuantificaron mayores concentraciones de HAPs en el período estival y en la zona periurbana durante la época invernal.

Tabla 3.4: Concentración de los HAPs cuantificados en PM_{>2.5} (ng/m³), por período de muestreo particionando por zona de muestreo.

HAPs (ng/m ³)	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Período Estival	Período Invernal	Período Estival	Período Invernal
Naf	0,13±0,05*	1,91±0,23	0,43±0,13*	2,39±0,30
Ace	0,07±0,01*	0,35±0,05	0,05±0,01*	0,57±0,05
Flu	4,4·10 ⁻³ ±3,3·10 ⁻⁴ *	0,01±1,5·10 ⁻³	0,01±1,6·10 ⁻³	0,01±2,3·10 ⁻³
Fen	1,15±0,29	1,14±0,34	0,94±0,17	0,49±0,19
Ant	0,02±1,7·10 ⁻³ *	0,02±3,4·10 ⁻³	0,03±2,2·10 ⁻³ *	0,05±3,2·10 ⁻³
Fla	0,30±0,02	0,33±0,02	0,51±0,02	0,44±0,03
Pir	0,37±0,02	0,42±0,03	0,50±0,02	0,50±0,04
B(a)A	0,10±0,01*	0,06±0,02	0,09±0,01*	0,15±0,02
Cri	0,01±1,2·10 ⁻³	0,01±1,5·10 ⁻³	0,02±1,8·10 ⁻³ *	0,02±2,4·10 ⁻³
B(b)F	1,6·10 ⁻³ ±3,6·10 ⁻⁵ *	2,9·10 ⁻³ ±5,9·10 ⁻⁴	0,01±1,5·10 ⁻³	0,01±1,5·10 ⁻³
B(k)F	0,07±4,3·10 ⁻³	0,07±0,01	0,04±3,6·10 ⁻³ *	0,13±4,9·10 ⁻³
B(a)P	0,09±0,04	0,01±4,4·10 ⁻³	0,01±2,1·10 ⁻⁷	0,01±3,5·10 ⁻³
DiB(ah)A	0,02±1,9·10 ⁻³ *	0,03±1,8·10 ⁻³	0,02±1,6·10 ⁻³ *	0,04±2,2·10 ⁻³
B(ghi)P	1,07±0,11*	1,82±0,17	0,35±0,05*	1,35±0,06
Σ HAPs	4,42±0,59	4,05±0,75	4,65±0,51	5,86±0,69

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas (p < 0,05).

Clasificando los HAPs de acuerdo al número de anillos de benceno, se observó un predominio de HAPs livianos, particularmente de 3 anillos, en las muestras colectadas durante el verano. Por el contrario, en las muestras colectadas durante el invierno aumentó significativamente la proporción de HAPs más pesados, con 4 y 5 anillos de benceno (**Figura 3.4**).

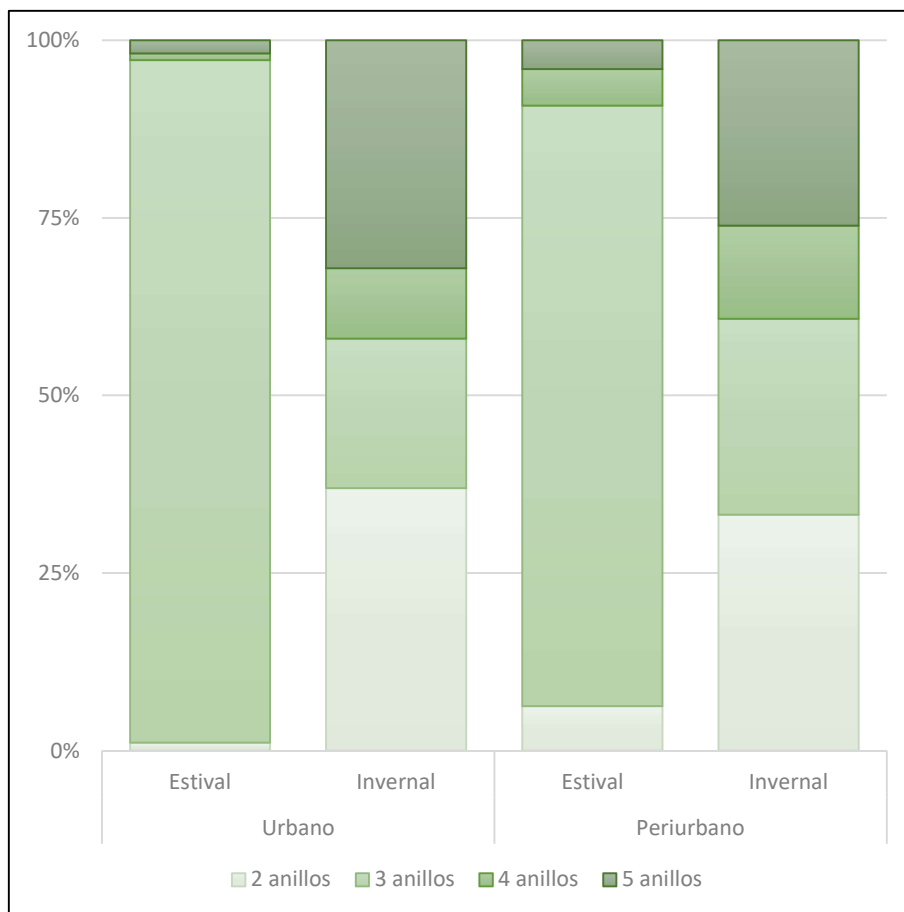


Figura 3.4: HAPs en PM_{2.5} de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.

3.3.3 HAPs en muestras de PM_{<1} y fase gaseosa

La **Tabla 3.5** muestra las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los HAPs presentes en PM_{<1} + fase gaseosa, por zona y período de muestreo ($p < 0,05$). De la misma manera que para las partículas más pequeñas, en la zona urbana se detectaron mayores concentraciones de HAPs durante el período estival mientras que en la zona periurbana los mayores valores se observaron durante el período invernal. Además, la zona rural presentó la mayor concentración de HAPs totales durante el período invernal, respecto de las demás zonas y períodos.

Tabla 3.5: Concentración de HAPs cuantificados en PM_{<1} y fase gaseosa (ng/m^3) \pm EE, por período de muestreo particionando por zona de muestreo.

HAPs (ng/m^3)	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Período Estival	Período Invernal	Período Estival	Período Invernal	Período Invernal
Naf	0,87 \pm 0,12*	0,35 \pm 0,15	0,30 \pm 0,05	0,41 \pm 0,08	1,63 \pm 0,34
Ace	0,18 \pm 0,02*	0,04 \pm 0,03	0,15 \pm 0,01*	0,03 \pm 0,01	0,067 \pm 0,12

(Tabla 3.5 cont.)

HAPs (ng/m ³)	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Período Estival	Período Invernal	Período Estival	Período Invernal	Período Invernal
Flu	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 2,1 \cdot 10^{-4}$ *	$0,05 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$ *	$0,08 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,09$
Fen	$0,06 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,71$
Ant	$2,9 \cdot 10^{-3} \pm 3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3} \pm 5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3} \pm 4,6 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
Fla	$0,01 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3} \pm 3,2 \cdot 10^{-4}$ *	$0,01 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,03 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$
Pir	$0,01 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$ *	$0,02 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$ *	$0,02 \pm 2,1 \cdot 10^{-3}$	$0,03 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$
B(a)A	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3} \pm 3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$ *	$3,6 \cdot 10^{-3} \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
Cri	$0,04 \pm 4,8 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$ *	$0,05 \pm 0,01$	$0,017 \pm 0,0030$
B(b)F	$5,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$ *	$1,2 \cdot 10^{-3} \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 2,3 \cdot 10^{-4}$ *	$2,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$
B(k)F	$9,8 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3} \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-4} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$ *	$0,01 \pm 8,2 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
B(a)P	$2,9 \cdot 10^{-4} \pm 3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$
DiB(ah)A	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$ *	$4,9 \cdot 10^{-3} \pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3} \pm 1,7 \cdot 10^{-7}$ *	$0,01 \pm 6,9 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$
B(ghi)P	$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,8 \cdot 10^{-4}$ *	$5,0 \cdot 10^{-3} \pm 6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3} \pm 8,1 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \pm 7,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
Σ HAPs	$0,95 \pm 0,15$	$0,61 \pm 0,21$	$0,59 \pm 0,09$	$0,89 \pm 0,13$	$2,80 \pm 0,66$

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En relación al número de anillos de benceno (**Figura 3.5**), se observó una mayor proporción de HAPs livianos (2 anillos) en todas las zonas y períodos de muestreo. Los HAPs más pesados, por otro lado, fueron más abundantes durante el período invernal.

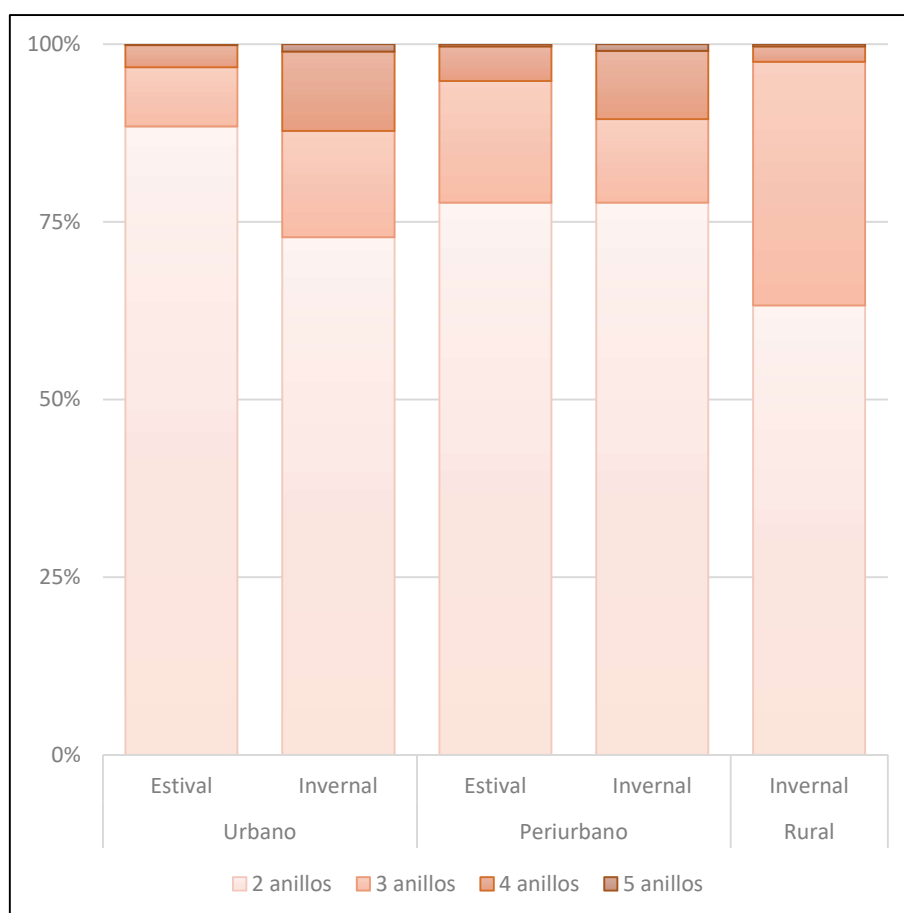


Figura 3.5: HAPs en PM₁₀ de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.

3.3.4 HAPs en muestras de TSP

En la fracción más grande de partículas se determinaron mayores concentraciones de HAPs totales en las muestras colectadas durante el período estival en todas las zonas. Esta diferencia entre períodos fue más marcada en la zona rural donde los valores de las muestras colectadas en verano fueron 2,4 veces superiores a los del período invernal (**Tabla 3.6**).

Tabla 3.6: Concentración de los HAPs cuantificados en TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$), por período de muestreo particionando por zona de muestreo.

HAPs ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$)	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Naf	15,97 \pm 0,11 *	0,43 \pm 0,08	3,59 \pm 0,26	5,07 \pm 0,87	65,10 \pm 0,08 *	0,19 \pm 0,06
Ace	0,22 \pm 1,7 \cdot 10 ⁻⁵ *	0,56 \pm 1,7 \cdot 10 ⁻⁵	2,60 \pm 0,60	1,34 \pm 0,93	5,94 \pm 0,23 *	4,81 \pm 0,17
Flu	0,37 \pm 0,09	0,41 \pm 0,10	0,45 \pm 0,08	0,19 \pm 0,13	0,12 \pm 4,5 \cdot 10 ⁻⁶ *	1,07 \pm 4,5 \cdot 10 ⁻⁶
Fen	15,36 \pm 1,68	15,63 \pm 1,71	17,18 \pm 1,41	17,50 \pm 2,21	36,83 \pm 1,1 \cdot 10 ⁻³ *	42,06 \pm 1,1 \cdot 10 ⁻³
Ant	0,23 \pm 0,03	0,32 \pm 0,03	0,19 \pm 3,6 \cdot 10 ⁻³ *	0,30 \pm 0,04	0,27 \pm 0,01 *	0,17 \pm 4,3 \cdot 10 ⁻³
Fla	2,76 \pm 0,02 *	1,70 \pm 0,01	3,68 \pm 0,07 *	5,29 \pm 0,10	2,39 \pm 0,03 *	1,26 \pm 0,02
Pir	8,07 \pm 0,31 *	6,07 \pm 0,23	7,31 \pm 1,4 \cdot 10 ⁻⁴	7,03 \pm 0,89	6,11 \pm 0,11 *	5,17 \pm 0,08
B(a)A	3,19 \pm 0,12 *	0,42 \pm 0,09	0,10 \pm 0,02 *	1,37 \pm 0,03	2,59 \pm 3,3 \cdot 10 ⁻³ *	0,16 \pm 2,3 \cdot 10 ⁻³
Cri	0,29 \pm 3,5 \cdot 10 ⁻⁶ *	0,37 \pm 3,5 \cdot 10 ⁻⁶	0,41 \pm 0,01 *	1,12 \pm 0,01	0,34 \pm 0,09	0,38 \pm 0,06
B(b)F	0,13 \pm 0,02 *	0,28 \pm 0,02	0,31 \pm 0,02 *	0,45 \pm 0,04	0,01 \pm 4,4 \cdot 10 ⁻³ *	0,11 \pm 2,7 \cdot 10 ⁻⁷
B(k)F	0,25 \pm 2,6 \cdot 10 ⁻⁶ *	0,17 \pm 2,6 \cdot 10 ⁻⁶	0,16 \pm 0,02 *	0,84 \pm 0,02	0,16 \pm 2,1 \cdot 10 ⁻³ *	0,08 \pm 1,5 \cdot 10 ⁻³
B(a)P	0,18 \pm 2,9 \cdot 10 ⁻⁷ *	0,03 \pm 2,9 \cdot 10 ⁻⁷	0,02 \pm 1,1 \cdot 10 ⁻⁹ *	0,05 \pm 1,5 \cdot 10 ⁻⁶	0,12 \pm 0,01 *	0,02 \pm 2,1 \cdot 10 ⁻⁷
DiB(ah)A	0,50 \pm 0,02 *	0,56 \pm 0,02	0,51 \pm 0,03 *	1,00 \pm 0,05	0,33 \pm 4,0 \cdot 10 ⁻⁶ *	0,31 \pm 4,0 \cdot 10 ⁻⁶
B(ghi)P	2,15 \pm 0,16 *	1,24 \pm 0,14	2,83 \pm 0,03 *	2,30 \pm 0,05	1,52 \pm 0,02 *	0,99 \pm 0,01
Σ HAPs	96,05 \pm 13,65	69,88 \pm 13,22	79,19 \pm 14,72 *	54,76 \pm 5,81	136,19 \pm 5,60 *	57,07 \pm 4,03

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En relación a la cantidad de anillos, en todas las muestras colectadas en el período estival se observó un predominio de compuestos livianos de 2 anillos, mientras que en las muestras colectadas durante el período invernal aumentó la proporción de compuestos de 3 o más anillos. Es interesante notar la mayor proporción de compuestos de 5 anillos en las zonas urbana y periurbana (**Figura 3.6**).

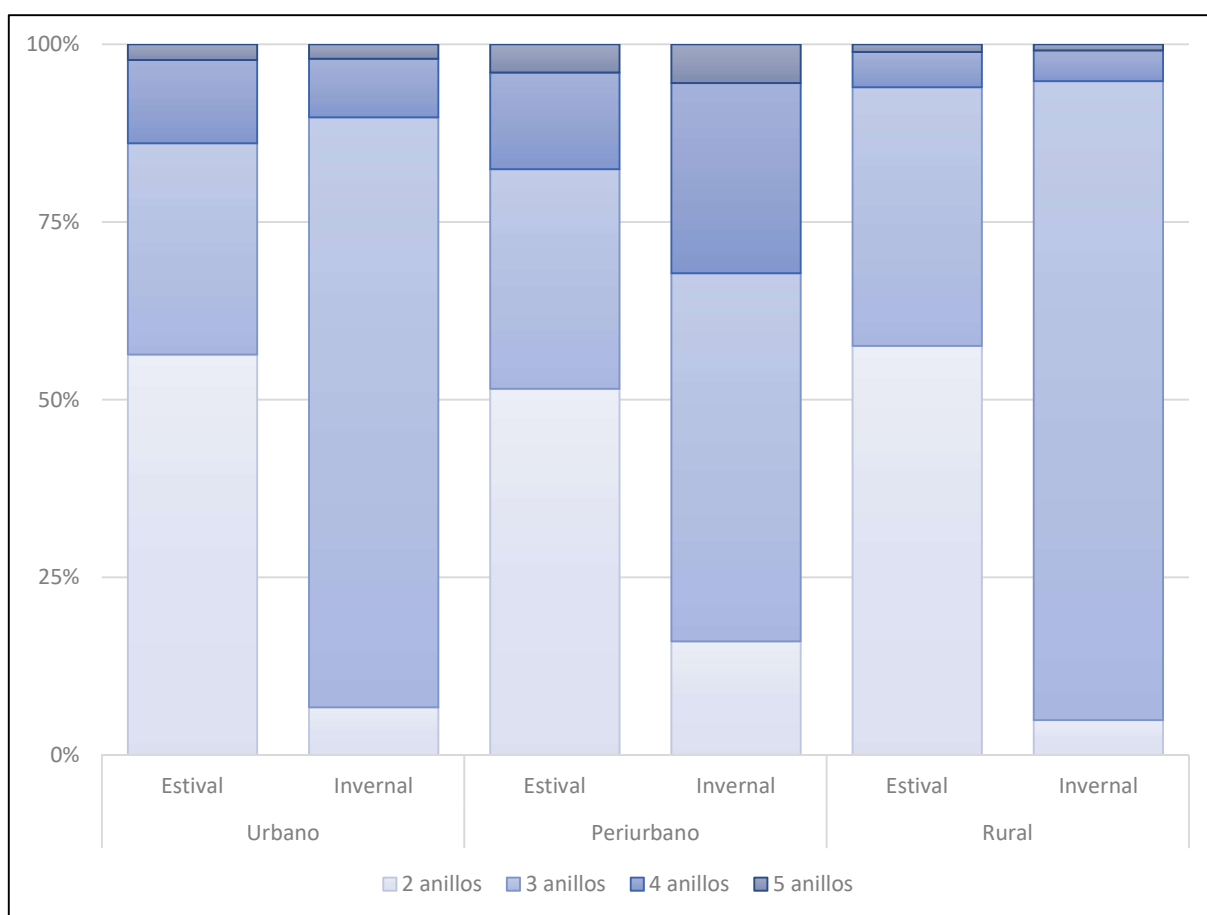


Figura 3.6: HAPs en TSP de cada zona y período de muestreo, agrupados de acuerdo a la cantidad de anillos de benceno.

3.3.5 Identificación de fuentes de HAPs

Los cocientes calculados con los HAPs cuantificados en el $PM_{>2.5}$ sugieren que su principal fuente de emisión son los combustibles fósiles y los aceites lubricantes, es decir el tránsito vehicular (**Tabla 3.7**). Especialmente se destaca el uso de nafta como fuente de Flu y Pir y el diésel como fuente de B(a)A y Cri. Los valores de los CHAPs en relación al total de HAPs indica la presencia de vehículos con catalizadores en los escapes de gases, especialmente durante el período estival.

Tabla 3.7: Cocientes entre HAPs cuantificados en $PM_{>2.5}$.

Cocientes	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Flu / (Flu + Pir)	0,05±0,01	0,05±0,04	0,13±0,03	0,02±0,001
Ant / (Ant + Fen)	0,08±0,02	0,08±0,03	0,03±0,001	0,15±0,04
B(a)A / (B(a)A + Cri)	0,85±0,02	0,72±0,08	0,77±0,03	0,83±0,03
Fen / (Fen + Ant)	0,95±0,01	0,92±0,03	0,97±0,001	0,91±0,01
ΣLHAPs / ΣPHAPs	36,46±23,03	1,67±0,30	5,75±2,36	1,64±0,30

(Tabla 3.7 cont.)

Cocientes	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal
$\Sigma\text{CHAPs} / \Sigma\text{HAPs}$	0,46±0,03	0,57±0,030	0,47±0,03	0,58±0,04

La **Tabla 3.8** muestra los resultados de los cocientes calculados para los HAPs cuantificados en el $\text{PM}_{<1}$ + fase gaseosa. Se advierte que en general, los HAPs se originaron en el tránsito vehicular, por combustión incompleta de nafta o diésel. Además, los valores de LHAPs indican también un aporte de HAPs a partir de cocción de alimentos. En todas las zonas se destacan aportes importantes a partir de tránsito pesado, determinado por la proporción de CHAPs respecto del total de HAPs.

Tabla 3.8: Cocientes entre HAPs cuantificados en $\text{PM}_{<1}$ + fase gaseosa.

Cocientes	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Invernal
Flu / (Flu + Pir)	0,43±0,05	0,56±0,08	0,49±0,04	0,48±0,07	0,64±0,05
Ant / (Ant + Fen)	0,08±0,02	0,14±0,05	0,08±0,02	0,05±0,01	0,23±0,04
B(a)A / (B(a)A + Cri)	0,48±0,05	0,08±0,03	0,52±0,05	0,09±0,02	0,52±0,05
Fen / (Fen + Ant)	0,96±0,01	0,94±0,02	0,95±0,01	0,96±0,01	0,89±0,03
$\Sigma\text{LHAPs} / \Sigma\text{PHAPs}$	97,04±21,49	9,53±1,98	79,09±22,12	9,34±0,99	51,12±13,92
$\Sigma\text{CHAPs} / \Sigma\text{HAPs}$	0,10±0,01	0,20±0,02	0,12±0,02	0,17±0,02	0,11±0,02

Los cocientes calculados entre HAPs cuantificados en TSP indican un aporte significativo de emisiones vehiculares, especialmente de vehículos que utilizan nafta como combustible, considerando los valores del cociente que relaciona las concentraciones de Flu y Pir (**Tabla 3.9**). Además, los valores de CHAPs respecto del total de HAPs indican la presencia del tránsito pesado en todas las zonas y períodos analizados.

Tabla 3.9: Cocientes entre HAPs cuantificados en TSP.

Cocientes	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Flu / (Flu + Pir)	0,07±0,01	0,22±0,05	0,08±0,01	0,19±0,08	0,01±1,0·10 ⁻³	0,20±0,05
Ant / (Ant + Fen)	0,01±1,0·10 ⁻³	0,02±1,0·10 ⁻³	0,02±0,01	0,03±0,01	0,010±1,0·10 ⁻³	0,01±1,0·10 ⁻³
B(a)A / (B(a)A + Cri)	0,61±0,09	0,37±0,03	0,44±0,06	0,43±0,03	0,83±0,09	0,43±0,05
Fen / (Fen + Ant)	0,99±1,0·10 ⁻³	0,98±1,0·10 ⁻³	0,98±0,01	0,97±0,01	0,99±1,0·10 ⁻³	0,99±1,0·10 ⁻³
$\Sigma\text{LHAPs} / \Sigma\text{PHAPs}$	6,46±1,56	9,04±3,61	4,89±0,92	2,67±0,54	15,12±2,26	20,49±9,73
$\Sigma\text{CHAPs} / \Sigma\text{HAPs}$	0,33±0,04	0,28±0,03	0,35±0,03	0,39±0,04	0,10±0,02	0,19±0,03

3.4 Discusión

3.4.1 Desarrollo de metodología para la cuantificación de HAP

En el método desarrollado por US EPA, la extracción de los compuestos se realiza con Soxhlet, utilizando para ello 700 mL de solvente por cada muestra. Por el contrario, en la metodología desarrollada sólo se utilizan 7 mL de DCM por muestra, lográndose una reducción de casi 100 veces en la cantidad de solvente utilizado (**Tabla 3.10**).

Tabla 3.10: Comparación de la metodología resultante para la extracción de HAPs con la TO-13 de la US EPA.

Características	Este trabajo	TO-13
Volumen de aire muestreado en 24 h (m ³)	18 ± 0,71	300
Sistema de extracción de HAP	Tubos de reflujo cerrado	Soxhlet
Solvente de extracción	DCM grado HPLC	Dietiléter/Hexano
Enrase final de muestra (mL)	1	1
Equipo de cromatografía	HPLC	GC
Sistema de detección	FL	MS
Calibración con estándar (ppm)	5 puntos (0,0001; 0,001; 0,005; 0,010 y 0,025)	5 puntos (0,10; 0,25; 0,50; 1,25 y 2,50)
Temperatura de trabajo (°C)	35	250 a 300
Volumen de inyección de muestra (µL)	20	2
Columna	C-18 de silica, fase reversa, 250 mm x 2,1 I.D., tamaño de empaque 5 µm	DB-5 de silica, 30 m x 0,32 mm I.D.
Carrier	Acetonitrilo grado HPLC + MilliQ	Helio ultra alta pureza
Tiempo total de corrida (min)	25	Aproximadamente 50
Desvío de tiempo en detección de picos (min)	0,15	0,10
Sensibilidad de detección	ng	µg

En cuanto a las características de los solventes utilizados para la extracción, el método TO-13 propone extracciones con mezclas de dietiléter y hexano. Ambos solventes son inflamables, pueden irritar los ojos y el tracto respiratorio en exposiciones de corta duración; su ingestión puede originar aspiración dentro de los pulmones con riesgo de neumonitis química mientras que la exposición a altas concentraciones puede causar disminución del

estado de alerta y efectos en el sistema nervioso central (IPCS, 2006; 2008). Al emplear dos sustancias inflamables hay que tener especial cuidado con la temperatura de trabajo. Considerando las grandes cantidades de solvente utilizado con este método, las probabilidades de accidentes son elevadas. Con la metodología desarrollada, se emplea DCM que es un depresor del sistema nervioso central y un posible carcinógeno para el humano según el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, 1999). En exposiciones de corta duración, la sustancia irrita los ojos, la piel, el tracto respiratorio y también podría causar disminución del estado de alerta (IPCS, 2000). Si bien este solvente también presenta efectos adversos, las bajas cantidades que se emplean minimizan los riesgos de exposición, más aún si se trabaja con un recuperador de solvente bajo campana.

En el método sugerido por US EPA, el tiempo de extracción Soxhlet es de 18 h; en cambio el método propuesto requiere de 6 a 8 h totales de extracción por cada 10 muestras. Si bien el trabajo es más manual que en el método TO-13, los tiempos requeridos para extraer los compuestos son visiblemente menores. A esto se suma que el tiempo de corrida de cada muestra es la mitad de aquel sugerido en el método de US EPA. La disminución de los tiempos de extracción y corrida hace que se reduzcan también los costos de mano de obra.

Otra diferencia importante está relacionada con el procedimiento de cuantificación de los HAPs, ya que en la metodología propuesta se utiliza cromatografía líquida y no gaseosa. Hasta hace un par de décadas, se discutía la utilización de HPLC como técnica para la detección de HAPs debido a la baja resolución que poseían los equipos; sin embargo, con los aparatos modernos se ha mejorado su resolución, empleando detectores de FL mucho más sensibles (Dong et al., 1976; Krstulovic et al., 1976). De hecho, algunos autores afirman que los nuevos equipos de cromatografía líquida superan en sensibilidad a los aparatos GC (Gratz et al., 2000; Liaud et al., 2015). Otras ventajas adicionales del uso de HPLC en vez de GC es que se pueden emplear *carriers* más económicos y de fácil manipulación, temperaturas de trabajo más bajas y columnas de separación más versátiles.

Estudios previos de intercalibración entre GC y HPLC, encontraron mayores tiempos de análisis, menor resolución, menor límite de detección (LOD) e incluso algunos picos de compuestos solapados en las muestras corridas en GC (Chiu et al., 1997).

Los métodos GC/MS capilares se limitan al análisis de aquellos HAPs que son volátiles y térmicamente estables, mientras que un sistema de detección de FL supera el problema de la

resolución en HPLC por el hecho de que dos longitudes de onda, excitación y emisión, están disponibles para la medición (Das y Thomas, 1978).

3.4.2 Concentración de HAPs en PM

En el presente estudio se observaron diferencias en la concentración y composición de HAPs en las distintas fracciones de PM analizadas, así como en las zonas y períodos estudiados.

Se determinaron mayores niveles de HAPs asociados a $PM_{>2.5}$, que a partículas más pequeñas, $PM_{<1}$ y fase gaseosa. Esto podría deberse a que los HAPs determinados, una vez liberados al ambiente, se aglutinan y/o condensan en partículas más grandes con el paso del tiempo. Asimismo, en las partículas más finas fue mucho mayor la proporción de HAPs más livianos (de 2 anillos) que en las partículas más grandes, lo cual podría explicarse por el hecho que los compuestos más livianos tienen presión de vapor más alta, por lo tanto, es más probable encontrarlos en fase gaseosa que adsorbidos a partículas.

En zonas urbanas, se encontraron mayores niveles de HAPs en muestras colectadas durante el verano, mientras que en zonas periurbanas se observaron mayores niveles en muestras colectadas en invierno. Estas diferencias podrían deberse al mayor aporte de partículas desde el exterior en la zona urbana, que probablemente estén saturadas de HAPs provenientes de tránsito vehicular. Trabajos realizados en otras partes del mundo demuestran que es usual el ingreso de contaminantes al interior de los hogares (Fromme et al., 2004; Li et al., 2005; Delgado-Saborit et al., 2011; Choi y Spengler, 2014; Cattaneo et al., 2016). En la zona periurbana, por el contrario, las partículas que ingresan desde el exterior no tendrían tantos HAPs adsorbidos, dado que hay una menor densidad de tránsito vehicular. Los niveles de HAPs registrados en estas viviendas durante el período invernal serían el resultado de fuentes de emisión internas, sumado a un pequeño aporte de HAPs por resuspensión de partículas. Otros autores también han señalado que durante los meses fríos resultan más importantes las fuentes internas de HAPs, tales como calefacción y cocción de alimentos (Li et al., 2005; Gao et al., 2015; Cattaneo et al., 2016; Perrino et al., 2016).

En las muestras de $PM_{<1}$ y fase gaseosa de la zona rural se encontraron niveles de HAPs que superan en más de dos veces los registrados en zonas urbana o periurbana, en invierno o verano. El hecho de que estas muestras correspondan al período frío, sugiere que estos

compuestos provienen de fuentes internas de emisión sumado al aporte de la resuspensión de polvo. Es decir, los niveles cuantificados podrían considerarse como niveles mínimos de HAPs, los cuales podrían aumentar durante la época cálida por el mayor aporte de partículas desde el exterior, debido a que las viviendas tienen mayor cantidad de tiempo abiertas las puertas y ventanas, permitiendo el ingreso de compuestos de origen externo.

En relación a los niveles de HAPs registrados en muestras de TSP, se observó una mayor concentración total de HAPs en las muestras colectadas en el período estival en todas las zonas de muestreo, siendo estas diferencias mucho más marcadas en la zona rural y luego en la zona urbana. Esto podría estar indicando el aporte de partículas desde el exterior enriquecidas con HAPs ya que en las muestras de zona rural fueron colectadas en proximidad a una ruta nacional.

No existen antecedentes semejantes a este estudio en Argentina u otros países de Latinoamérica, por lo que no es posible comparar nuestros resultados con otros similares en nuestra región. Sí es posible comprar nuestros valores con los de estudios realizados en otras partes del mundo. Por ejemplo, en hogares taiwaneses, se encontraron concentraciones entre 1.411,25 y 56.221,30 ng/m³ de HAPs (Yu et al., 2015), que son más altos que los informados en el presente trabajo. En otro estudio en Chicago, los HAPs totales determinados dentro de hogares variaron en un rango de 13 a 2.454 ng/m³, que también son en promedio más altos que los encontrados en el presente trabajo (Li et al., 2005). En escuelas, las mediciones de HAPs oscilaron en un rango entre 20,3 y 131,1 ng/m³ en la fracción particulada de PM_{2,5} (Krugly et al., 2014), similares a los valores encontrados en el presente trabajo en TSP.

3.4.3 Identificación de fuentes de HAPs

Se ha demostrado que es posible utilizar las concentraciones de los HAPs y sus correlaciones y proporciones para distinguir sus fuentes de emisión (Li et al., 2005). Una vez obtenidas las concentraciones de HAPs, es necesario decidir qué cocientes utilizar, para luego llevar a cabo los cálculos correspondientes. Esta simplicidad es particularmente ventajosa para países en desarrollo, cuya falta de infraestructura puede impedir mediciones de compuestos marcadores de fuentes de HAPs específicas (Galarneau, 2008). De todas maneras, el cálculo de estos cocientes como método de diagnóstico debe ser utilizada con cautela porque a menudo es difícil discriminar fuentes (Ravindra et al., 2006). Además, los valores de estos cocientes pueden ser alterados por las reacciones de algunos HAPs con otros

compuestos atmosféricos, como ozono y óxidos de nitrógeno (Robinson et al., 2006a, b; Ravindra et al., 2008). En general estos índices son utilizados para análisis de fuentes de HAPs colectados en ambientes externos. Sin embargo, algunas investigaciones también los han empleado para este fin en ambientes internos. Por ejemplo, en un estudio realizado en escuelas de la ciudad de Kaunas (Lituania) se informaron el tráfico vehicular y la quema de combustibles fósiles como las principales fuentes de HAPs, de acuerdo a los índices B(a)A / (B(a)A + Cri), LHAPs / PHAPs, y CHAPs / HAPs; aunque también se informaron cocientes que indican quema de biomasa (Krugly et al., 2014). En general los cocientes calculados en el presente estudio señalan que las emisiones vehiculares son la principal fuente de HAPs en la atmósfera, destacándose en particular emisiones del tránsito pesado.

Durante el período invernal predominaron los cocientes marcadores de diésel y tránsito pesado en todas las zonas de muestreo. En este mismo período también fueron importantes los cocientes indicadores de cocción, sobretudo en la fracción particulada más pequeña, de la misma manera que lo observado por Li et al. (2003). Esto podría deberse a la menor ventilación natural de las viviendas en época de bajas temperaturas.

Otro dato importante es la escasa proporción de emisiones provenientes de vehículos equipados con conversores catalíticos, reflejado en los cocientes entre B(a)A y Cri y entre CHAPs y el total de HAPs. Estos equipos convierten los compuestos tóxicos generados por el motor en CO₂ y vapor de agua, reduciendo de esta manera la cantidad de compuestos nocivos que salen a través del caño de escape de los automóviles (Schifter y Salinas, 1998), debiendo ser reemplazado cada 80.000 a 100.000 km. Si bien en Córdoba muchos de los vehículos nuevos cuentan con catalizadores, no es una práctica habitual su reemplazo, por lo que transcurrido el período óptimo de funcionamiento estos equipos ya no cumplen con su función. Córdoba es la segunda provincia con la mayor flota circulante de vehículos de Argentina, con un 9,97 % de un total de 13.302.670 unidades (AFAC, 2017). De ese total de vehículos, aproximadamente el 77,9 % tiene menos de 20 años de antigüedad. Según datos de la Municipalidad de Córdoba, 888.018 vehículos circulaban por la ciudad en 2017, de los cuales 480.284 eran automóviles, 237.543 eran motocicletas, 73.475 eran pickups 11.716 eran camiones y 30.055 eran otros vehículos. Considerando la población de la ciudad (1.438.492 habitantes; INDEC, 2010), el resultado es de un vehículo cada 1,67 personas en promedio, lo cual indica el aumento del parque automotor en apenas diez años, en los que dicha relación era de un vehículo por cada tres habitantes. Los resultados encontrados sustentan la hipótesis del ingreso de HAPs desde los ambientes externos a los internos,

especialmente durante el período cálido, que es el momento en el que las viviendas mantienen mayor cantidad de tiempo las puertas y ventanas abiertas.

3.5 Conclusiones

- El empleo de una metodología más eficaz para la determinación y cuantificación de HAPs en extractos orgánicos de PM generó reducciones importantes en los tiempos, costos de procesamiento, detección y cuantificación de HAPs adsorbidos a partículas en suspensión, lo que implica una mejora sustancial en el procesamiento de cada muestra, sin reducir la sensibilidad para la detección de compuestos.
- La disminución considerable en la cantidad de solvente utilizado en la metodología optimizada hace que sea más amigable con el ambiente.
- Los aportes de fuentes internas y externas de HAPs adsorbidos al PM presente en el interior de los hogares fueron más o menos importantes de acuerdo a patrones estacionales que se relacionan con el mantenimiento de una temperatura confortable en los ambientes internos; así, durante el invierno, predominan las fuentes internas de HAPs mientras que en verano cobran más importancia las fuentes externas.
- Las características físicas de los HAPs individuales determinan el predominio en las distintas fracciones de PM; así, por ejemplo, los compuestos más livianos predominan en el PM más pequeño y fase gaseosa.
- En Argentina, el 49 % de los vehículos funcionan a nafta, mientras que el porcentaje restante se reparte entre motores diésel (35,7 %) y gas natural comprimido (15,3 %). Como consecuencia, es importante la proporción de HAPs en el aire urbano aportados por la combustión incompleta de combustibles fósiles.
- En general, las principales fuentes de HAPs en las viviendas analizadas fueron las emisiones vehiculares, lo cual indica que los HAPs detectados en el interior de las viviendas tiene su origen en fuentes de emisión externas. Sin embargo, en la zona rural también fue importante el aporte de HAPs a partir de combustión de biomasa, la cocción y el gas natural, aunque en menor proporción.

Capítulo 4: Concentración de Contaminantes Orgánicos Persistentes en el interior de viviendas

4.1 Introducción

Los contaminantes orgánicos persistentes (POPs, por sus siglas en inglés) son un grupo de compuestos orgánicos tales como insecticidas organoclorados, bifenilos policlorados (PCBs) y dioxinas, por los que hay un interés creciente, debido a sus efectos adversos demostrados en la salud humana (EPA, 2009). Estos compuestos son solubles en solventes orgánicos, tienen una presión de vapor baja, son muy estables químicamente y tienen una notable resistencia al ataque de microorganismos por lo que pueden permanecer inalterados en el ambiente por muchos años (UNEP, 2007).

La Convención de Estocolmo, a la que Argentina adhirió desde 2004, prohíbe y restringe el uso, producción, importación y/o exportación de 22 POPs, clasificados en 3 grandes categorías: pesticidas y derivados, sustancias usadas por la industria tales como PCBs y sustancias que son producidas secundariamente tales como dioxinas. Además, recientemente fueron implementadas en nuestro país restricciones para el insecticida endosulfán y los éteres de bifenilo polibromados (PBDEs; UNEP, 2004; 2011). Pese a las prohibiciones o restricciones estos compuestos siguen siendo detectados en el ambiente ya sea por su persistencia, uso actual, emisiones no intencionales o bien porque son transportados a largas distancias (Tombesi et al., 2014; Astoviza et al., 2016). De hecho, se ha demostrado que las partículas en suspensión pueden transportar POPs en general y PCBs en particular a grandes distancias (Wurl y Obbard, 2005; Gai et al., 2014).

La exposición a POPs puede tener efectos adversos sobre el sistema endocrino, inmune y nervioso (Li et al., 2006), así como causar efectos mutagénicos y carcinogénicos (IARC, 2013; He et al., 2014). Específicamente, los PCBs pueden ser responsables de afecciones en los sistemas genitales, nervioso, endócrino y respiratorio, ocasionando efectos crónicos y cáncer (Ruder et al., 2013). De hecho, ambos grupos de compuestos son clasificados como contaminantes prioritarios por la US EPA debido a su alta toxicidad, sus propiedades carcinogénicas y su resistencia a la degradación (Bräuner et al., 2011).

Los ambientes internos han demostrado ser una importante vía de exposición a POPs, debido a la ausencia de procesos de degradación microbiana y fotolítica como también a que en estos ambientes no son efectivos los procesos de dispersión o dilución por masas de aire (Bräuner et al., 2011). Sin embargo, hay muy pocos estudios en todo el mundo sobre los niveles de POPs, así como sobre estimaciones de riesgo por exposición a estos compuestos (Bräuner et al., 2011). Existen antecedentes de estudios sobre concentración de pesticidas en aire dentro de hogares en Francia (Bouvier et al., 2006), Australia (Dingle et al., 1999) o EEUU (Whitmore et al., 1994); sin embargo, hasta el momento no hay estudios de este tipo en Argentina, ni en Latinoamérica.

4.1.1 Objetivo General

Evaluar la presencia de POPs en muestras de $PM_{>2.5}$ y $PM_{<1}$ colectadas en el interior de las viviendas ubicadas en una zona rural.

4.1.2 Objetivos Particulares

- Determinar la concentración y composición de POPs en las muestras de PM colectadas.
- Relacionar la presencia de POPs con la distancia a posibles fuentes de emisión.
- Evaluar variaciones en la concentración de POPs relacionadas con prácticas agrícolas estacionales.

4.2 Materiales y Métodos

4.2.1 Zona de muestreo

Las Higueras (33°5'32 S, 64°17'20 O) es una localidad situada en el departamento Río Cuarto, a 210 km de la capital de la provincia de Córdoba (Argentina). Las principales actividades económicas de la región son la agricultura y la ganadería, aunque existen también algunos frigoríficos y fábricas de maquinarias agrícolas (INDEC, 2010). Los veranos son calurosos, húmedos y soleados, mientras que los inviernos son cortos, fríos, secos y con nubosidad. La temperatura media varía de 4 a 29 °C y rara vez baja a menos de

0 °C o sube a más de 34 °C. Los vientos son predominantemente norte a noreste, con una velocidad promedio que va desde 9,5 km/h en septiembre, a 6,8 km/h en marzo (**Figura 4.1**).

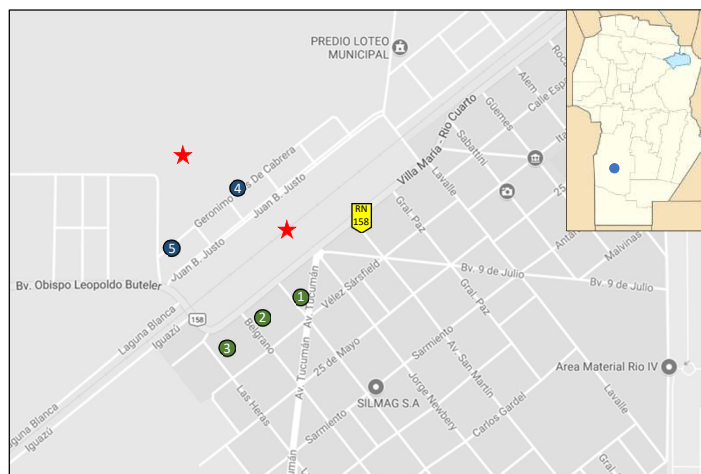


Figura 4.1: Ubicación de los puntos de muestreo en la zona rural. Las estrellas indican la ubicación de industrias cerealeras.

4.2.2 Toma de muestras

Para la cuantificación de POPs se utilizaron las muestras colectadas de $PM_{<1}$ + fase gaseosa, y de $PM_{>2.5}$, tal como se detalla en la **Sección 1.2** del **Capítulo 1**.

4.2.3 Extracción de POPs

4.2.3.1 $PM_{>2.5}$

Los PUF se cortaron y colocaron en un balón de vidrio con 50 mL de mezcla hexano:DCM 50:50 y 10 μ L de estándar interno PCB 103A, tapados herméticamente y llevados a sonicador durante 20 minutos. Luego se conservó el solvente y cada muestra fue sometida dos veces más al mismo procedimiento de extracción. Finalmente se unificaron todos los extractos de cada muestra y fueron llevados a evaporación a 35-40 °C, hasta lograr un volumen de aproximadamente 2 mL. Cada extracto se almacenó en frasco de vidrio color caramelo, en freezer a -20 °C, hasta la etapa siguiente. Posteriormente, los lípidos fueron removidos de los extractos a través de cromatografía de permeación en gel, en columnas de vidrio con relleno Bio Beads S-X3 (200–400 mesh; Bio-Rads Laboratory, Hercules, CA, EE.UU.). Los extractos fueron finalmente subfraccionados por cromatografía con sílica-gel como previamente describieron Metcalfe y Metcalfe (1997).

4.2.3.2 PM_{<1} y fase gaseosa

Para la extracción se utilizó la metodología desarrollada por Miglioranza et al. (2003) con algunas modificaciones. Brevemente, de cada muestra de carbón activado original, se tomó una submuestra de 3 g que fue procesada en mortero con sulfato de sodio anhidro y extraída en soxhlet con una mezcla 50:50 de hexano:DCM (Melville, NJ, USA) durante 6 h. Los extractos fueron luego concentrados bajo corriente de N₂ hasta aproximadamente 3 mL. Cada extracto se almacenó en frasco de vidrio color caramelo, en freezer a -20 °C, hasta la etapa siguiente. Los lípidos fueron removidos de la misma manera que en los extractos de PM_{>2.5}.

4.2.4 Detección

Los compuestos se detectaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A (Shimadzu, Tokio, Japón) con un detector de captura de electrones equipado con una columna capilar de sílice fundida de 30 m, SPB-5 (0,25 mm id, grosor de película de 0,25 mm; Supelco, Bellefonte, PA, EE. UU.). La temperatura del horno se programó a partir de 100 °C y se mantuvo durante 1 minuto, seguido de aumentos de 5 °C / min hasta 150 °C, se mantuvo durante 1 minuto, luego de 1,5 °C / min hasta 240 °C y luego 10 °C / min hasta 300 °C durante 3 min. Las inyecciones se realizaron a 275 °C y la detección se llevó a cabo a 300 °C. Se utilizó helio de pureza ultra alta (1,5 mL/min) como gas de transporte.

Los POPs analizados incluyeron ΣHCH (sumatoria de hexaclorohexanos: α-, β-, γ-isómeros), ΣDDT (sumatoria de dicloro difenil tricloroetanos: pp'-DDE, pp'-DDD y pp'-DDT), ΣEND (sumatoria de endosulfán: isómeros α y β del endosulfán y sulfato de endosulfán), ΣCLO (sumatoria de clordanos: α- y γ-isómeros de clordano, y trans-nonaclor), Σ Otros POPs (dieldrín, heptacloro y heptacloro epóxido), ΣPCB (sumatoria de bifenilos policlorados: IUPAC #s 8, 18, 28, 52, 44, 66, 101, 87, 110, 149, 118, 153, 105, 138, 126, 187, 128, 167, 156, 157, 180, 169, 170, 189, 195, 206, 209) y ΣPBDE (sumatoria de polibromodifenil éteres: IUPAC #s 28, 49, 47, 66, 100, 99, 154, 153, 183).

4.2.5 Control de calidad

Se utilizaron blancos de procedimiento y picos de recuperación sustitutos de material certificado para garantizar la calidad del laboratorio y para estimar la calidad de los datos

analíticos. Los resultados de los blancos de laboratorio indicaron que las muestras no fueron contaminadas durante su procesamiento en el laboratorio y los datos de recuperación de sustitutos estuvieron dentro de niveles aceptables.

4.2.6 Análisis estadísticos

Se realizaron análisis de la varianza y se consideraron estadísticamente significativos valores de $p < 0,05$. También se realizaron PCA. Para los análisis estadísticos se utilizó el programa estadístico InfoStat v. 2017/P.

4.3 Resultados

En general se observaron mayores concentraciones de todos los compuestos analizados en el $PM_{>2.5}$, (**Tabla 4.1**) excepto para Σ Otros POPs, lo cual sugiere el aporte de partículas desde el exterior. Los niveles de PBDEs sólo fueron detectables en las partículas más pequeñas, lo cual sugiere, por el contrario, que su fuente de emisión es interna. En ambas fracciones analizadas los PCBs fueron los compuestos mayoritarios, seguidos por los HCHs. Ambos grupos de compuestos están prohibidos en nuestro país.

Tabla 4.1: Concentración promedio de POPs (pg/m^3) en las diferentes fracciones de PM analizadas \pm EE.

POPs	$PM_{>2.5}$	$PM_{<1} + FG$
Σ HCH	132,90 \pm 16,40 *	46,03 \pm 25,13
Σ DDT	23,21 \pm 2,65	11,64 \pm 18,35
Σ END	51,65 \pm 4,44 *	8,03 \pm 6,21
Σ CLO	8,55 \pm 1,41	4,47 \pm 2,66
Σ Otros POPs	3,11 \pm 0,77	13,65 \pm 5,34
Σ PCB	138,81 \pm 6,87 *	48,85 \pm 9,75
Σ PBDE	-	17,83 \pm 2,14

Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Se compararon las concentraciones de POPs en el $PM_{>2.5}$ entre estaciones (**Figura 4.2**). En general, se encontraron mayores concentraciones de POPs en las muestras colectadas durante el período cálido, aunque las diferencias no fueron significativas.

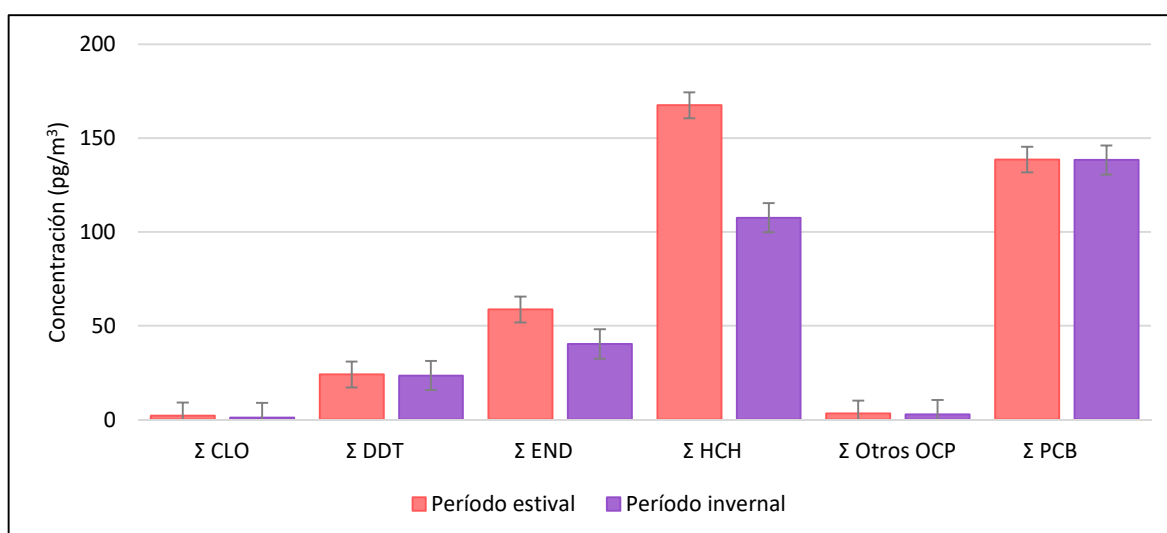


Figura 4.2: Concentración de POPs en muestras de $PM_{2.5}$ colectadas en los períodos estival e invernal.

Se realizó un PCA para los POPs determinados en ambas fracciones de PM, considerando la ubicación de las viviendas (**Figura 4.3; Tablas 4.1A y 4.2A del Anexo**). Este análisis puso de manifiesto una mayor proporción de POPs en las viviendas 1, 2 y 3 (grupo A) más cercanas a una ruta nacional respecto de las viviendas 4 y 5 (grupo B) ubicadas entre dos industrias acopiadoras de cereales. Considerando este resultado se compararon los valores promedios de POPs entre estos dos grupos en ambas fracciones de PM (**Figura 4.4**). Se observaron mayores niveles de ΣCLO , ΣEND , ΣHCH y ΣPCB en el grupo A en ambas fracciones de PM. La concentración de ΣDDT fue mayor en $PM_{<1}$ y fase gaseosa colectado en las viviendas del grupo A y en $PM_{>2.5}$ colectado en viviendas del grupo B. Además, $\Sigma Otros$ POPs presentó mayores niveles $PM_{<1}$ y fase gaseosa del grupo B y en $PM_{>2.5}$ fue mayor en el grupo A. Los mayores niveles de pesticidas encontrados en $PM_{>2.5}$ de las viviendas del grupo A podrían deberse a la dirección de los vientos predominantes en la localidad, que favorecen la exposición de estas viviendas. La similar concentración de PBDEs en ambos grupos de viviendas confirma la hipótesis de una fuente de emisión interna de estos compuestos.

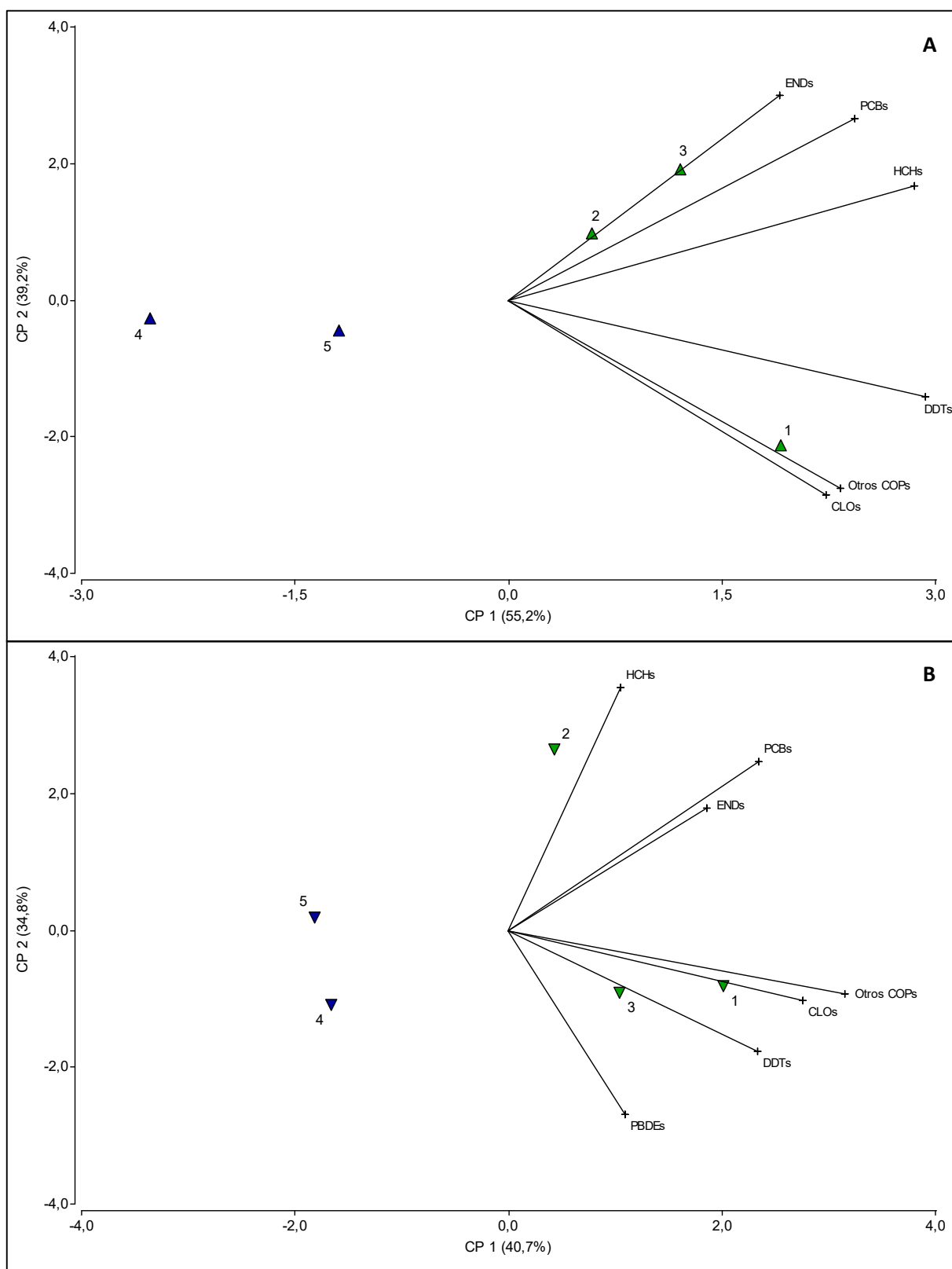


Figura 4.3: Análisis de Componentes Principales realizado con POPs analizados en $PM_{>2.5}$ (A) y en $PM_{<1}$ + fase gaseosa (B), discriminando sitios de muestreo.

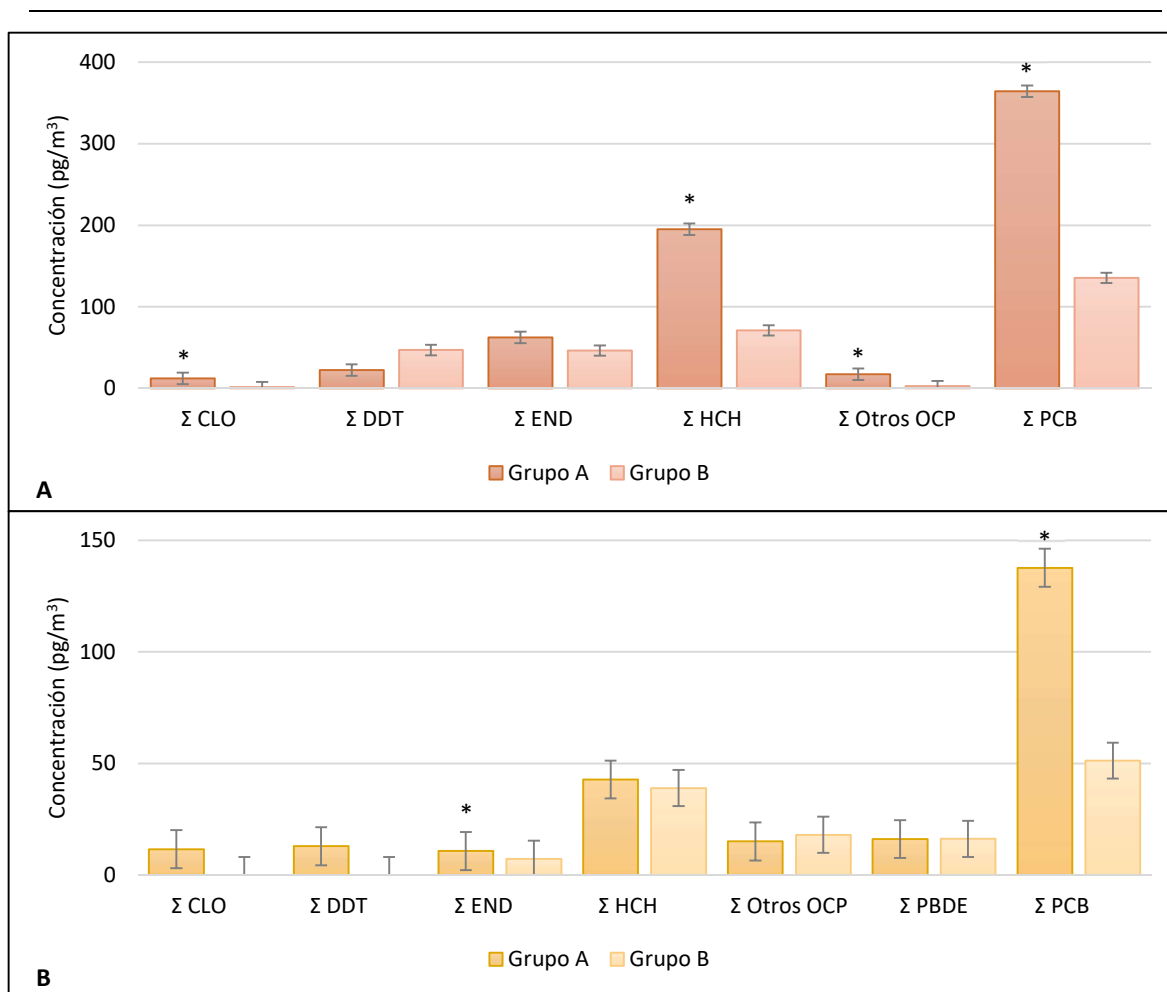


Figura 4.4: Concentración de POPs en muestras de PM_{2.5} (A) y PM₁₀+fase gaseosa (B), en los dos grupos de viviendas muestreadas. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas entre los grupos ($p < 0,05$).

4.4 Discusión

A pesar de que en Argentina la legislación actual restringe o prohíbe el uso de la mayoría de los POPs tanto en la actividad agrícola como para su uso doméstico (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2005), debido a la extensa utilización de estos pesticidas durante gran parte del siglo XX, todavía se siguen detectando trazas en peces, aves, macroinvertebrados, así como también en suelo, agua y aire; sin embargo, es en esta última matriz donde existe la menor cantidad de registros en el país (Astoviza et al., 2013).

Durante la aplicación de pesticidas en las zonas agrícolas, una fracción del total aplicado puede depositarse por fuera del área foco mientras que otra fracción puede disiparse en la atmósfera, constituyendo las emisiones fugitivas (van den Berg et al., 1999). Una vez que el pesticida ingresa en la atmósfera, tiende a mezclarse y dispersarse, dependiendo la distancia

a la que se traslade de sus características químicas y variables meteorológicas (Addo et al., 1999). Estas emisiones fugitivas podrían explicar los valores de POPs encontrados en el interior de las viviendas, dada su ubicación adyacente a campos de uso agrícola y a la persistencia en el ambiente de la mayoría de los POPs (Dingle et al., 1999).

En el presente estudio, las concentraciones totales de POPs fueron más altas en las partículas más grandes que en las pequeñas. Esto ocurre porque las concentraciones en equilibrio de compuestos orgánicos adsorbidos a partículas de polvo en ambientes internos generalmente exceden aquellas que se encuentran en fase gaseosa, por lo que las partículas se convierten en fuentes de estos compuestos dentro de las viviendas (Butte et al., 2002). La excepción a este hecho fueron los niveles de PBDEs que sólo se cuantificaron en partículas pequeñas. A pesar de estar prohibidos por convenios internacionales, los PBDEs aún se utilizan en muchos países como aditivos en materiales de construcción, equipamiento electrónico, luminarias, telas, muebles, pinturas y en muchos otros productos frecuentes en ambientes internos (García-Jares et al., 2009), por este motivo es frecuente encontrar altos niveles de PBDEs en la atmósfera.

Los niveles de POPs determinados en el presente estudio fueron similares o más bajos que los informados en otros estudios realizados en zonas agrícolas de Argentina, pero en ambientes externos. Por ejemplo, Tombesi et al. (2014) encontraron niveles de POPs en el mismo orden que los hallados en este estudio mediante muestreo pasivo de aire en la ciudad de Bahía Blanca. En ambientes internos, Melymuk et al. (2016) en República Checa encontraron valores de PCBs similares a los del presente estudio, mientras que los niveles de PBDEs fueron más bajos. Allen et al. (2007) encontraron valores de PBDEs un orden de magnitud mayores a nuestros resultados.

Se observaron diferencias estacionales marcadas en los niveles de POPs que pueden deberse a procesos de volatilización relacionados con la temperatura ambiente (Yusá et al., 2009). Así, durante los períodos cálidos se espera un mayor aporte de partículas desde el exterior debido a que las altas temperaturas favorecen el desplazamiento de masas de aire caliente (Tombesi et al., 2014). Además, las temperaturas más altas favorecen la mayor volatilización de estos compuestos (Melymuk et al., 2016). Resultados similares se encontraron en la ciudad de Izmir, Turquía (Ugranli et al., 2016). Las mayores concentraciones de POPs durante la época estival podrían estar sugiriendo que todavía se están utilizando como pesticidas en los campos aledaños a los hogares, ya que es esa la época

en la que se realizan las fumigaciones de cultivos, tal como fue observado previamente por Astoviza et al. (2013).

Históricamente, el DDT se empleó como pesticida en cualquier cultivo. En la década del '40, además empezó a emplearse en campañas de control de vectores de enfermedades tales como el tifus (OPS, 2006). Desde entonces, su uso se fue prohibiendo en diferentes partes del mundo por sus efectos adversos sobre el ambiente y su elevada persistencia, hasta ser prohibida su fabricación y uso a nivel mundial por la Convención de Estocolmo (UNEP, 2009). En Argentina su uso se encuentra prohibido desde la década del '60 para aplicaciones en bovinos y porcinos (Decreto 2143/68 de SENASA) y desde 1998 para productos domisanitarios (Disposición 7292/98 del ANMAT).

Este éxito inicial en el uso de compuestos organoclorados para combatir pestes, motivó la búsqueda de otros compuestos similares, pero de menor toxicidad. Por ejemplo, el γ -HCH o lindano fue desarrollado inmediatamente posterior al DDT y desde entonces se ha utilizado como insecticida para moscas y mosquitos, así como en la eliminación de parásitos de las personas como piojos y en ganadería se utiliza para el control de ectoparásitos (OPS, 2006). Sin embargo, debido a su alto grado de toxicidad, la IARC los ha clasificado dentro del grupo de posibles carcinógenos para el ser humano (ATSDR, 2005). En nuestro país se prohibió su uso y aplicación en el año 1998 (Disposición 7292/98 del ANMAT).

También el clordano y el heptacloro fueron empleados para el control de plagas domésticas, aunque con carácter limitado debido a su uso restringido (OPS, 2006). Sin embargo, su uso se prohibió luego de resultados toxicológicos negativos (ATSDR, 1994). En nuestro país también se prohibió su uso en el año 1998 (Resolución 513/98 de Sanidad Vegetal y Disposición 7.292/98 del ANMAT).

El endosulfán aún es ampliamente utilizado en algunos países como plaguicida, a pesar de que en otros países ya está prohibida su utilización (UNEP, 2006). En Argentina se prohibió su uso e importación desde el 2013 (Resolución 511/11 del SENASA).

Los PCBs fueron el grupo de POPs con mayores concentraciones en ambas fracciones de PM. Estos compuestos fueron utilizados en Argentina en la fabricación de transformadores eléctricos hasta la década de 1980. En 2002 se prohibió su importación, así como la instalación de aparatos que tuvieran PCBs y se formuló un plan para eliminar estos transformadores antes del 2010 (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2002). Sin embargo, se siguen reportando altos niveles de estos compuestos, tanto en el aire como

en suelo (Tombesi et al., 2014; Astoviza et al., 2016). En este trabajo se encontraron concentraciones de PCBs en el mismo orden de las encontradas en ambientes externos. Este hecho podría deberse a que las viviendas muestreadas en el presente trabajo tienen más de cuarenta años de edad, lo cual implica que, a la fecha de construcción, los PCBs eran muy utilizados. Los niveles detectados actualmente, entonces, probablemente se deban a la persistencia de estos compuestos en el ambiente, asociados a partículas que son resuspendidas dentro de las viviendas.

En general, las concentraciones halladas de HCHs en el presente trabajo son mayores a las encontradas en zonas agrícolas del Río de La Plata y Entre Ríos (Astoviza et al., 2013). Este grupo de compuestos, además, es el segundo más abundante en el presente trabajo, luego de los PCBs. Su presencia en el ambiente podría estar indicando que actualmente se está utilizando como plaguicida en los campos aledaños a las viviendas analizadas, a pesar de estar prohibido su uso en el país desde el año 1998 (Disposición 7292/98 ANMAT).

4.5 Conclusiones

- Si bien el uso de la mayoría de los pesticidas analizados está prohibido o restringido tanto a nivel mundial como en Argentina, aún es posible detectarlos dentro de los hogares, debido a su alta persistencia.
- Las mayores concentraciones de pesticidas se encontraron durante la época estival.
- La determinación de pesticidas prohibidos o restringidos dentro de las viviendas, tales como DDT, clordano, heptacloro, dieldrín, etc. sugiere que la degradación en ambientes internos es baja, constituyendo una fuente de exposición importante para sus habitantes.
- La distancia de las viviendas con respecto a los campos de cultivo resultó un factor de importancia, por lo que aquellas ubicadas más cerca de los campos de cultivo presentaron las mayores concentraciones de los compuestos analizados.
- El presente trabajo es el primero en su tipo en aportar información sobre la concentración de POPs en el interior de viviendas en la provincia de Córdoba. Sin embargo, son necesarios estudios más detallados para conocer las fuentes de emisión de POPs en ambientes internos, así como los riesgos de exposición de sus habitantes.

Capítulo 5: Genotoxicidad de extractos orgánicos

5.1 Introducción

Está demostrado que la exposición a contaminantes presentes en el aire puede provocar modificaciones a nivel molecular, como por ejemplo en la molécula de ADN y por lo tanto se pueden presentar efectos genotóxicos (Møller et al., 2000). Un agente genotóxico, entonces, es un contaminante que incluso a niveles subtóxicos de exposición, produce algún tipo de alteración en el material genético o en sus componentes asociados (Zúñiga Venegas et al., 2009). En este sentido, las investigaciones relacionadas con la genotoxicidad de compuestos contaminantes adquieren cada día mayor importancia, debido al creciente deterioro del ambiente a nivel mundial (Arencibia et al., 2009).

Uno de los métodos más versátiles para estudiar la capacidad de reparación del ADN es el ensayo cometa (EC). Este se basa en la cuantificación de los fragmentos de ADN desnaturalizados que migran del núcleo de la célula durante la electroforesis. Es muy empleado en diversas áreas, incluyendo biomonitoreo humano, genotoxicología, monitoreo ecológico y también es utilizado como herramienta para investigar el daño o reparación del ADN en diferentes tipos de células en respuesta a agentes que dañan el ADN (Collins, 2004). Los agentes genotóxicos son aquellos capaces de alterar la replicación del ADN y la transmisión genética. En este sentido, el EC es ideal como prueba a corto plazo, dado que detecta el daño en el ADN poco después de la lesión, antes de que se repare y sin necesidad de esperar la progresión hacia la mitosis (Buschini et al., 2001). Los ensayos de genotoxicidad a corto plazo como éste resultan muy útiles para definir el riesgo ambiental derivado tanto de productos químicos individuales como de mezclas heterogéneas con una intervención rápida (Buschini et al., 2001). Es importante destacar que los efectos de mezclas complejas, tales como las muestras ambientales, constituyen una base más realista de la actividad mutagénica total que cualquier prueba de sus componentes individuales, debido a la presencia de sinergismos o antagonismos entre los compuestos que forman parte de la mezcla (Alink et al., 1983). El EC posee además una serie de ventajas en comparación con otras pruebas de genotoxicidad. Además de su capacidad para identificar daño en el ADN a nivel de célula individual, presenta una alta sensibilidad para detectar niveles bajos de daño en el ADN, requiere un pequeño número de células por muestra, es de fácil aplicación, bajo costo y se realiza en muy corto tiempo. Finalmente, cuando se emplean líneas celulares

humanas, sus resultados son más fáciles de extrapolar al daño genético en las personas (Carreras et al., 2013). De hecho, ya existe evidencia que indica que un alto nivel de daño en el ADN medido en glóbulos blancos es indicador de un riesgo elevado de cáncer (Valverde y Rojas, 2009).

Se han realizado muchos estudios que emplean el EC en células animales para relacionar efectos en la salud humana con niveles de genotoxicidad o mutagenicidad de contaminantes (Hsiao et al., 2000; Abou-Chakra et al., 2007). Asimismo, ensayos de genotoxicidad realizados en la ciudad de Córdoba con EC en células sanguíneas tratadas con extractos orgánicos obtenidos de TSP de ambientes externos, demostraron que la concentración de compuestos genotóxicos es suficientemente elevada durante el invierno como para provocar alteraciones en las células tratadas, por lo que podrían tener también efectos perjudiciales para el ser humano (Carreras et al., 2013). Sin embargo, hasta el momento no se han realizado estudios sobre la capacidad genotóxica de compuestos adsorbidos al material particulado colectado en el interior de las viviendas.

5.1.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad genotóxica de extractos orgánicos asociados a diferentes fracciones de PM colectado en el interior de viviendas, mediante el ensayo cometa.

5.1.2 Objetivos Particulares

- Analizar diferencias entre los parámetros indicadores de genotoxicidad en cada zona y período de muestreo.
- Comparar la genotoxicidad de extractos colectados en diferentes zonas y períodos de muestreo.

5.2 Materiales y Métodos

5.2.1 Sitios de muestreo y toma de muestras

Para el análisis del EC, se utilizaron las muestras de PM_{>2.5}, y PM_{<1} y fase gaseosa, y TSP, tal como se detalla en las **Secciones 1.2.1 y 1.2.2** respectivamente, del **Capítulo 1**.

5.2.2 Extracción de compuestos orgánicos

Para realizar el EC se emplearon los mismos extractos obtenidos para cuantificación de HAPs, detallados en **Sección 3.2.2 del Capítulo 3**.

5.2.3 Preparación y selección de pooles de compuestos orgánicos

Las muestras colectadas durante el año 2015 se categorizaron de acuerdo a la zona de muestreo y período. De esta manera, se construyeron los siguientes pooles para cada fracción de PM, zona y período de muestreo:

- a) $PM_{>2.5}$ – urbano – estival;
- b) $PM_{>2.5}$ – urbano – invernal;
- c) $PM_{>2.5}$ – periurbano – estival;
- d) $PM_{>2.5}$ – periurbano – invernal;
- e) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – urbano – estival;
- f) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – urbano – invernal;
- g) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – periurbano – estival;
- h) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – periurbano – invernal;
- i) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – rural – estival;
- j) $PM_{<1}$ y fase gaseosa – rural – invernal;
- k) TSP – urbano – estival;
- l) TSP – urbano – invernal;
- m) TSP – periurbano – estival;
- n) TSP – periurbano – invernal;
- o) TSP – rural – estival;
- p) TSP – rural – invernal.

Para cada pool, se tomaron 1000 μL de cada extracto individual (ver **Sección 3.2.2**) y se colocaron en un recipiente de vidrio, se llevaron a sequedad bajo corriente de N_2 y se resuspendieron en 500 μL de dimetilsulfóxido (DMSO).

5.2.4 Ensayo de genotoxicidad

El experimento se llevó a cabo utilizando sangre humana entera proveniente de tres individuos diferentes en ensayos independientes. Las muestras de sangre periférica se obtuvieron de voluntarios jóvenes (27 a 34 años), saludables, no fumadores, sin ningún tipo de tratamiento clínico y no deportistas de alto rendimiento. Se realizaron dos seudorréplicas de cada ensayo. Este protocolo fue elaborado a partir de los trabajos de Carreras et al., (2013), Miyamae et al. (1998), Sasaki et al. (1997) y Silva et al. (2000).

Se extrajeron 500 μL de sangre periférica con heparina, disuelta en 500 μL de PBS (8,01 NaCl + 0,20 KCl + 1,78 Na_2HPO_4 + 0,27 KH_2PO_4) y se incubaron con 80 μL de uno de los 14 pools orgánicos obtenidos, más 80 μL de homogenato enzimático para la activación de los HAPs, durante 4 h a $37 \pm 0,5$ °C. Además, para cada ensayo se realizó un control positivo, agregando a la sangre más PBS, estándar de 16 HAPs (composición original: 1 ppm de cada HAP; Supelco, Sigma) en una concentración final de 100 $\mu\text{g/L}$; el control negativo se realizó agregando 80 μL de DMSO en una concentración final de 0,2 % v/v.

Transcurrida la exposición, 70 μL de sangre tratada se mezclaron con 200 μL de solución de agarosa de bajo punto de fusión (LMPA: 0,75 %) y se colocaron sobre un portaobjetos previamente cubierto con aproximadamente 200 μL de agarosa de punto de fusión normal (NMPA: 0,75 %). La muestra luego se sumergió en una solución de lisis (2,5 M NaCl , 100 mM EDTA, 10 mM Tris, 1 % Triton X-100 y 10 % DMSO, pH 10), se refrigeró a 4 °C durante al menos 1 h y se colocó en una cuba electroforética con solución amortiguadora (300 mM NaOH , 1 mM EDTA, pH > 13). Se dejaron reposar 20 minutos para permitir el desenrollamiento del ADN y luego se corrió la electroforesis a 25 V y 300 mA durante 20 min en oscuridad para prevenir daño adicional en el ADN. Los preparados se neutralizaron mediante el lavado con PBS y agua tridestilada. Finalmente, las muestras se colocaron en recipientes tipo couplings con metanol absoluto durante 10 minutos para fijarlas y se conservaron a temperatura ambiente.

Para ser observadas en el microscopio, cada preparado se tiñó con 70 μL de bromuro de etidio (20 mg/mL) y luego se colocó el cubreobjetos, siempre en condiciones de oscuridad. Las muestras se observaron en microscopio óptico Leica DMLB con lámpara de Hg de fluorescencia y epifiltro verde, equipado con una cámara Leica DFC300 FX y software Motic images advantages 3.2. Los preparados fueron analizados con un objetivo de 10 X. Se tomaron fotografías de cada preparado hasta llegar a contar al menos 100 células por vidrio.

5.2.5 Análisis de imágenes y estadísticos

Las imágenes fueron analizadas con el software Comet Score[®] Freeware v1.5. Se determinó el número de células con cometas (fragmentos desprendidos del ADN nuclear) y la distancia a la que migraron los fragmentos, como medida del daño en el ADN. Los datos se refirieron a la cantidad total de aire (m^3) muestreado en cada pool de filtros. Los cometas se clasificaron de 0 a 4, considerando que aquellos del tipo 0 contenían hasta 5 % de ADN en la cola, los del tipo 1 de 6 a 20 %, los del tipo 2 de 21 a 50 %, los del tipo 3 de 51 a 75 %, y finalmente los del tipo 4 de 76 a 100 % (**Figura 5.1**). Para cada tipo de cometa, se realizaron análisis de la varianza, con comparaciones *a posteriori* de tipo DGC ($p < 0,05$), empleando el programa estadístico InfoStat v. 2017/p, acoplado a R v.3.4.0 (Di Rienzo et al., 2018).

Para evaluar el efecto genotóxico en el ADN se determinó el porcentaje de ADN en la cola y el momento de la cola (calculado como el largo de la cola por el porcentaje de ADN en la cola).

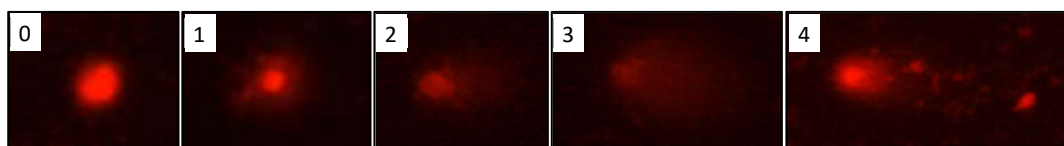


Figura 5.1: Clasificación de los cometas de acuerdo al porcentaje de ADN en la cola.

5.3 Resultados

5.3.1 Parámetros de genotoxicidad

5.3.1.1 Zonas de muestreo

Como se puede observar en la **Tabla 5.1**, las muestras colectadas en zona periurbana mostraron un mayor % de ADN en la cola y un mayor momento de la cola, revelando un

mayor daño en el material genético. Los menores valores de genotoxicidad, por otro lado, se encontraron en muestras de TSP colectadas en zona rural.

Tabla 5.1: Parámetros medidos en los cometas obtenidos a partir de células tratadas con pooles orgánicos de las diferentes fracciones particuladas, de acuerdo a las zonas de muestreo (media \pm EE).

PM	Zona de muestreo	% de ADN en la cola	Momento de la cola
Control (-)		19,61 \pm 1,24	8,67 \pm 0,98
PM_{>2.5}	Urbana	34,47 \pm 3,76	24,05 \pm 6,02
	Periurbana	37,88 \pm 4,08	29,25 \pm 7,47
PM_{<1} y fase gaseosa	Urbana	30,37 \pm 3,93	18,14 \pm 4,29
	Periurbana	34,11 \pm 5,10	24,85 \pm 8,47
	Rural	29,33 \pm 2,71	16,52 \pm 2,65
TSP	Urbana	28,87 \pm 2,72	15,81 \pm 2,88
	Periurbana	32,12 \pm 2,64	17,72 \pm 1,69
	Rural	28,14 \pm 2,42	13,70 \pm 1,67

5.3.1.2 Períodos de muestreo

La **Tabla 5.2** muestra que, para todas las fracciones analizadas, los extractos del período estival resultaron más genotóxicos que los del período invernal.

Tabla 5.2: Parámetros medidos en los cometas obtenidos a partir de células tratadas con pooles orgánicos de las diferentes fracciones particuladas, de acuerdo a los períodos de muestreo (media \pm EE).

PM	Período de muestreo	% de ADN en la cola	Momento de la cola
Control (-)		19,61 \pm 1,24	8,67 \pm 0,98
PM_{>2.5}	Estival	39,64 \pm 4,24	32,21 \pm 7,78
	Invernal	32,72 \pm 3,02	21,09 \pm 4,67
PM_{<1} y fase gaseosa	Estival	34,31 \pm 3,99	23,67 \pm 6,41
	Invernal	28,78 \pm 2,47	16,80 \pm 2,81
TSP	Estival	31,17 \pm 2,12	17,74 \pm 1,68
	Invernal	28,24 \pm 2,03	13,74 \pm 1,64

5.3.2 Tipos de cometa

5.3.2.1 PM_{>2.5}

En PM_{>2.5} se observó un mayor número de cometas en los extractos de invierno en las zonas urbana y periurbana, prevaleciendo aquellos de tipo 2 y 3. La mayor cantidad de cometas de tipo 4 se observó en los extractos de verano de la zona periurbana (**Figura 5.2**).

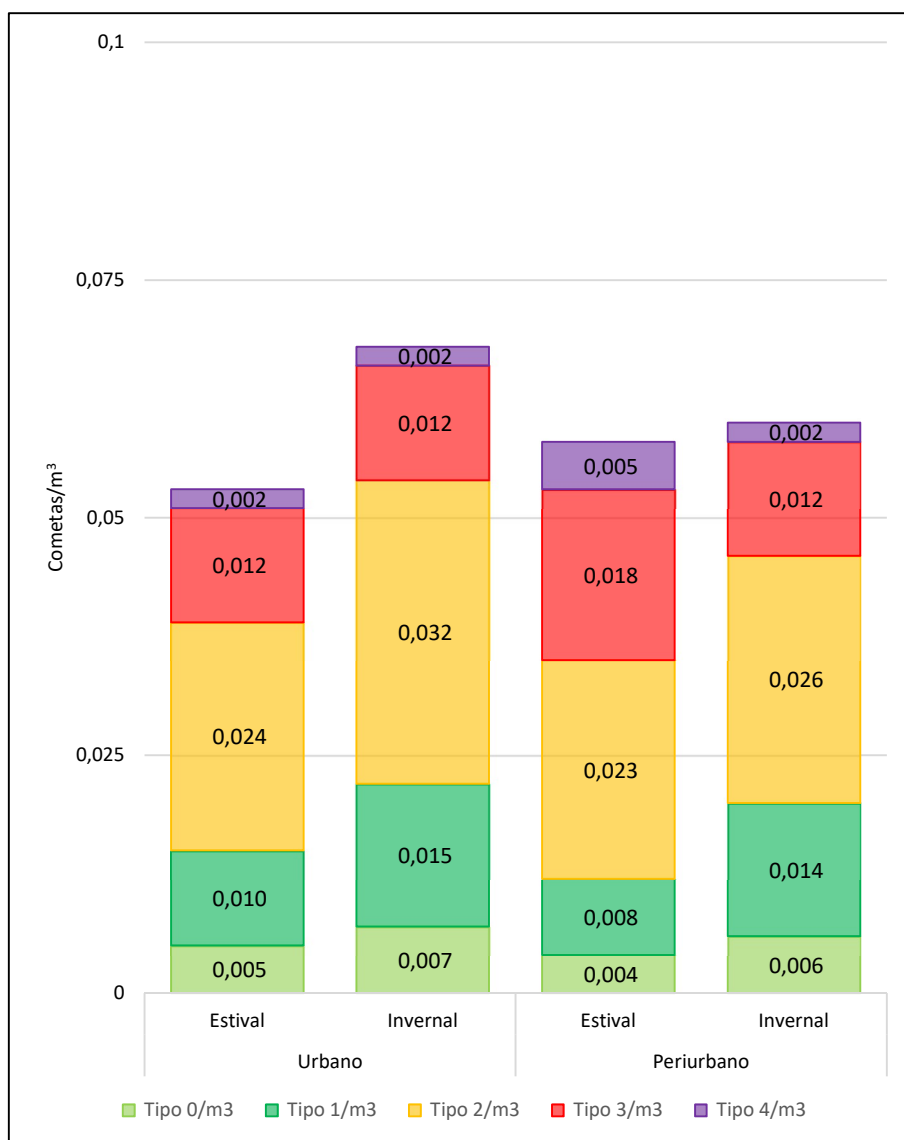


Figura 5.2: Totales acumulados de cada tipo de cometa, obtenido a partir de células tratadas con pools de $PM_{>2.5}$ de acuerdo cada la zona y período de muestreo (media \pm EE).

5.3.2.2 $PM_{<1}$ y fase gaseosa

En relación al tipo de cometa presente en cada tratamiento, se pudo observar que en todos los casos prevaleció el cometa tipo 2, es decir, aquel que posee hasta el 50 % del ADN en la cola de los cometas (**Figura 5.3**). En la zona urbana las muestras correspondientes al período de invierno y verano fueron similares. Por el contrario, en las muestras de la zona periurbana, los extractos de invierno tuvieron la mayor cantidad de cometas, principalmente de tipo 0, 1 y 2.

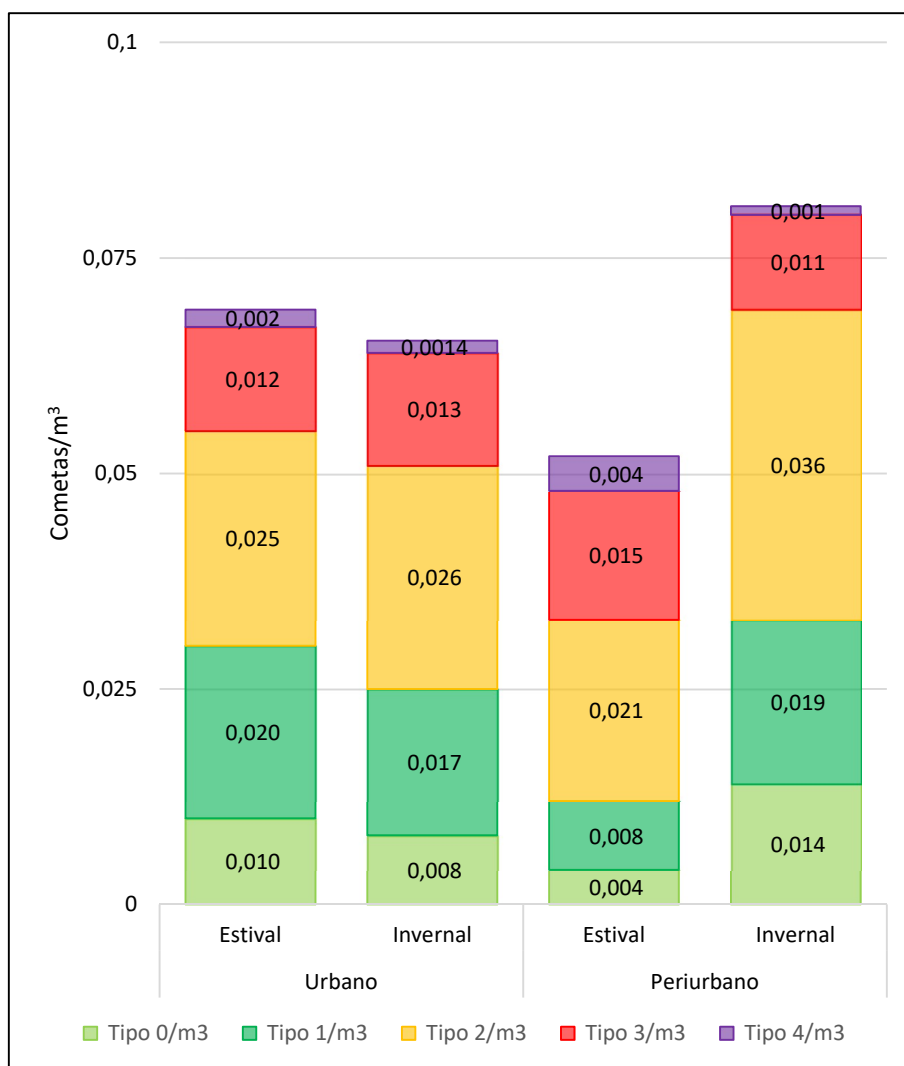


Figura 5.3: Totales acumulados de cada tipo de cometa en células tratadas con pools de $PM_{2.5}$ y fase gaseosa, en cada zona y período de muestreo (media \pm EE).

5.3.2.3 TSP

En todos los casos se observó prevalencia de cometas de tipo 2 (**Figura 5.4**). En las zonas urbana y rural se encontraron mayor cantidad de cometas en el período estival y una mayor proporción de cometas tipo 3 y 4 que indican un mayor nivel de daño en el ADN. En la zona periurbana se registró la menor proporción de cometas y no se observaron tendencias estacionales muy marcadas.

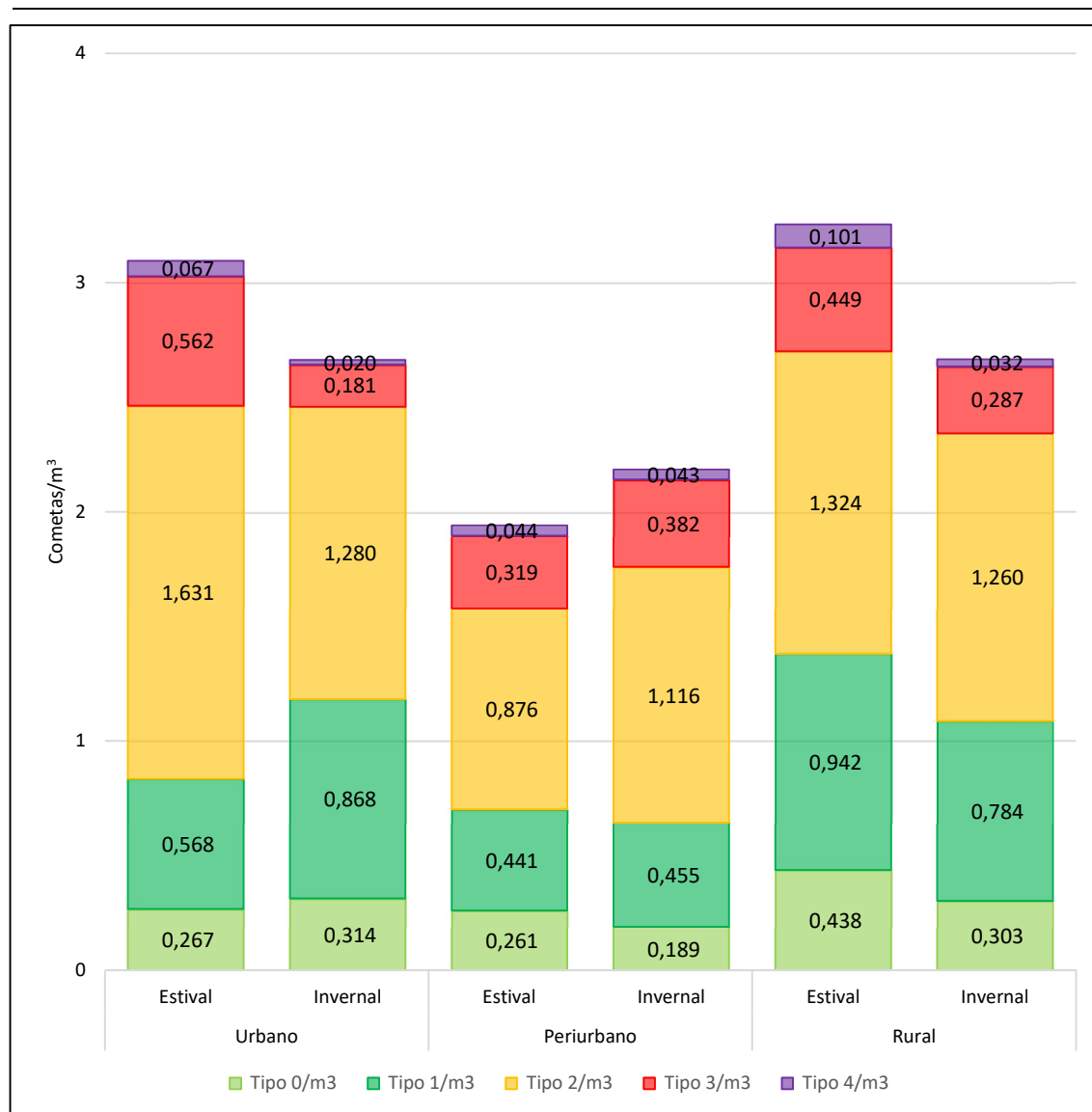


Figura 5.4: Totales acumulados de cada tipo de cometa en células tratadas con pools de TSP, en cada zona y período de muestreo (media \pm EE).

5.4 Discusión

En general, en el presente trabajo se encontraron mayores niveles de genotoxicidad por m^3 de aire en las partículas más pequeñas, como se puede observar en la cantidad total de cometas observados en la fracción de $PM_{<1}$ y fase gaseosa, de manera similar a lo informado en trabajos previos (Kado et al., 1994; Hsiao et al., 2000; Buschini et al., 2001; Abou-Chakra et al., 2007). Esto podría deberse a que las partículas más pequeñas son más abundantes en número y por lo tanto presentan una mayor superficie expuesta total, a la que pueden adsorberse los compuestos (Buschini et al., 2001). Este dato resulta importante porque son justamente las partículas más pequeñas las que ingresan más profundamente en el sistema

respiratorio llevando consigo los compuestos genotóxicos adsorbidos. Los datos obtenidos en el presente estudio resultan preocupantes entonces si consideramos estudios previos que han demostrado que la exposición repetida a bajos niveles de contaminantes puede provocar daños irreversibles en el ADN (Hsiao et al., 2000).

Estudios realizados con extractos de PM colectados en ambientes externos en la ciudad de Córdoba (Carreras et al., 2013) informaron una mayor capacidad genotóxica en los extractos colectados durante período invernal, lo cual se explica por las frecuentes inversiones térmicas, escasas precipitaciones y baja velocidad de viento durante esa época, que favorecen la concentración de contaminantes en la baja atmósfera (Sharma et al., 2007). De la misma manera, otros estudios informan mayores niveles de mutagenicidad en el período frío respecto del período cálido (Villalobos-Pietrini et al., 2006; Ramos de Rainho et al., 2013).

En el presente trabajo, por el contrario, los mayores niveles de genotoxicidad se encontraron en el período cálido. Esta diferencia podría deberse a que durante los períodos en que las temperaturas no son tan frías, se abren las ventanas de las viviendas para facilitar el recambio de aire y eventualmente enfriar los ambientes internos. Esta situación favorece el ingreso de partículas con compuestos adsorbidos, desde el exterior (Kado et al., 1994; Long et al., 2001).

Por otra parte, los resultados obtenidos indicarían que los contaminantes que se originan exclusivamente dentro de las viviendas por actividades tales como cocinar, calefaccionar, presencia de alfombras, etc., tendrían una capacidad genotóxica menor que los contaminantes que ingresarían desde el exterior. De esta manera, el mantener las viviendas relativamente aisladas de la atmósfera externa durante el invierno previene la exposición de sus habitantes a niveles mucho más elevados de contaminantes.

Se observó, además, que los niveles de genotoxicidad variaron en función de la zona y tamaño de partículas. Así, por ejemplo, en el $PM_{<1}$ y fase gaseosa, se encontraron mayores niveles de ambos parámetros de genotoxicidad medidos en la zona periurbana, mientras que para el $PM_{>2.5}$ los mayores niveles se encontraron en la zona urbana y para el TSP los mayores valores de genotoxicidad se encontraron en la zona rural. Esta disparidad de los resultados podría deberse a las diferencias en composición química de las fracciones particuladas analizadas. De hecho, los resultados presentados en el **Capítulo 3** demuestran que la fracción de $PM_{<1}$ y fase gaseosa, así como $PM_{>2.5}$ presentaban mayores

concentraciones de HAPs más pesados (más anillos de benceno) respecto del TSP, en donde predominaban los HAPs con dos o tres anillos de benceno, como Naf y Fen. Sin embargo, cuando se analizaron los datos respecto de los m³ de aire, se observó que la zona periurbana presenta menores valores de cometas por cada m³. Esto podría deberse a que, si bien los compuestos son más genotóxicos en esta zona, estarían adsorbidos al PM en menor proporción respecto de las otras zonas analizadas, es decir, más disueltos en el aire.

Estudios previos han señalado mayores niveles de genotoxicidad en zonas con intenso tránsito vehicular, con respecto a zonas industriales o rurales (Velloso et al., 1994; Oh et al., 2011) siendo los hidrocarburos alifáticos y clorados, HAPs y sus derivados alquilados, nitro-PAHs, cetonas y quinonas, probables responsables de los efectos genotóxicos. Sin embargo, otros autores no encontraron ninguna relación entre estos compuestos específicos y niveles de genotoxicidad (Villalobos-Pietrini et al., 2006), lo cual sugiere que existen otros compuestos no determinados en las mezclas urbanas que serían responsables de la mutagenicidad de sus extractos (Claxton et al., 2004).

Otros estudios en los que se ha analizado la genotoxicidad de extractos orgánicos han sido realizados en ambientes laborales, como Tovalin et al. (2006), quienes realizaron estudios tanto en ambientes externos como internos en México D.F. y Puebla, encontrando niveles de genotoxicidad más altos en las personas que trabajaban en ambientes externos. Estos valores estuvieron correlacionados positivamente con la concentración de PM_{2.5} y de ozono. En otro estudio, Kado et al. (1994) analizaron el PM₁₀ de ambientes internos y externos de viviendas ubicadas al sur de California (EE.UU.) y encontraron mayores niveles de genotoxicidad en los extractos de PM colectado en el exterior de los hogares. Abou-Chakra et al. (2007) realizaron análisis de genotoxicidad en muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en habitantes de París, Rouen y Strasburgo (Francia), encontrando mayores niveles de genotoxicidad en las muestras de PM_{2.5} y en muestras colectadas durante la época fría. Hasta el momento no existen antecedentes de estudios de genotoxicidad realizados con muestreo activo en casas de familia, por lo que no podemos comparar nuestros resultados directamente con situaciones análogas.

Nuestros resultados sugieren niveles de genotoxicidad apreciables asociados a partículas en suspensión de las fracciones analizadas. Dado que los mayores niveles de genotoxicidad se encontraron durante el período estival, esto podría deberse al ingreso de partículas desde el exterior. Esto se sumaría a algunas fuentes de emisión internas propias de cada vivienda,

tales como el empleo de productos de limpieza o la presencia de mascotas que resuspenden las partículas.

5.5 Conclusiones

- La zona periurbana presentó los mayores niveles en los parámetros de genotoxicidad analizados, revelando un mayor daño en el material genético de las células tratadas.
- Los extractos analizados del período estival resultaron más genotóxicos que los del período invernal para todas las zonas analizadas, evidenciando una calidad de aire menor durante este período.
- Respecto de los tipos de cometas, en general prevalecieron aquellos con un porcentaje de ADN en la cola de entre 21 y 50 %, lo que indicaría que los extractos presentaron una capacidad genotóxica intermedia.
- Los niveles de genotoxicidad encontrados en el presente estudio subrayan la necesidad de considerar las exposiciones en ambientes internos cuando se realizan evaluaciones de riesgo genotóxico.
- La capacidad genotóxica de extractos orgánicos de PM es el resultado de una compleja mezcla de compuestos, que no necesariamente se ve reflejada cuando se estudia su composición química.

Capítulo 6: Análisis de Índices de Riesgo Carcinogénico para HAPs, POPs y metales presentes en el interior de viviendas

6.1 Introducción

Una evaluación de riesgos es una estimación de la naturaleza y probabilidad de efectos adversos para la salud en humanos que pueden estar expuestos a productos químicos, ahora o en el futuro (EPA, 2011). Este riesgo puede ser cancerígeno o no, según el efecto de los compuestos químicos en la salud. El riesgo de cáncer se considera una respuesta estocástica, lo que significa que el aumento en la dosis no necesariamente significa un aumento en la severidad de la respuesta, sino en la probabilidad de ocurrencia. Por otro lado, las evaluaciones de riesgo no cancerígeno se consideran deterministas, es decir que, al aumentar la dosis, se espera una respuesta más severa (Evans, 2003).

Durante la última década, la mayoría de los estudios epidemiológicos se centraron en la influencia de las partículas externas en las enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Sin embargo, se ha prestado menos atención a la exposición a partículas en ambientes internos, pese a que la mayoría de las personas pasa entre el 80 y el 90 % de su tiempo dentro de los edificios (Tong et al., 2016). Un ejemplo de ello son los contaminantes atmosféricos presentes en la ciudad de Córdoba, que se han estudiado de manera exhaustiva en su composición y concentración, así como también se han realizado estimaciones de riesgo debido a la exposición; sin embargo, hasta el momento no se han realizado análisis similares en relación a exposición a contaminantes en ambientes internos. La comprensión de los riesgos potenciales asociados con la calidad del aire interno, así como la participación activa de las personas expuestas, son necesarios para planear acciones de prevención (Maroni et al., 1995).

Diferentes estudios han confirmado la relación entre la exposición humana a las partículas ambientales y el incremento de la tasa de mortalidad (OMS, 2016), debido a la gran cantidad de compuestos que llevan adsorbidos. Específicamente, está demostrado que los HAPs tienen efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos (EPA, 2011), por lo cual algunos de ellos están clasificados como contaminantes prioritarios tanto por la US EPA como por

la Agencia Europea de Protección Ambiental. Por otro lado, la inhalación de metales asociados a PM está relacionada también con incidencia de cáncer de pulmón, daños cardiovasculares, aterosclerosis e hipertensión (Fang y Zheng, 2014; Chen et al., 2016; Zhang et al., 2016). Específicamente, algunos estudios confirmaron la relación entre la exposición a metales pesados tales como Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb asociados a PM y potenciales efectos carcinogénicos (OMS, 2016). Finalmente, la producción y utilización de POPs está regulada a nivel mundial y prohibida por la Convención de Estocolmo, debido a sus comprobados efectos mutagénicos y carcinogénicos. Por ejemplo, los PCB se encuentran en el grupo 1 de IARC (cancerígenos para el ser humano), mientras que el DDT está en el grupo 2B (posible cancerígeno para el ser humano).

6.1.1 Objetivo General

Estimar el riesgo total de exposición del humano a HAPs, POPs y metales, mediante el cálculo de un índice de riesgo aditivo para estos contaminantes.

6.1.2 Objetivos Particulares

- Determinar los índices de riesgo carcinogénico por exposición a HAPs, tanto individuales como grupales.
- Determinar los índices de riesgo carcinogénico por exposición a metales, tanto individuales como grupales.
- Determinar los índices de riesgo carcinogénico por exposición a POPs, tanto individuales como grupales.

6.2 Materiales y Métodos

6.2.1 Sitios de muestreo y toma de muestras

Para el cálculo de los índices de riesgo carcinogénico, se utilizaron los resultados de metales, HAPs y POPs detallados en los **Capítulos 2, 3 y 4**, respectivamente.

6.2.2 Análisis de Riesgo Carcinogénico

La evaluación de la toxicidad de los compuestos individuales en una mezcla de compuestos es compleja. Aunque se han desarrollado varios enfoques tales como el cálculo de los factores de equivalencia tóxica (TEF), la mayoría de estos índices no toma en cuenta las diferencias individuales debidas principalmente a la edad, lo que podría resultar en una estimación excesiva o insuficiente de los riesgos. Por lo tanto, para estimar el riesgo de exposición real de las personas, los índices de riesgo deben calcularse teniendo en cuenta los factores ambientales, las características particulares de la población y los valores de toxicidad de cada contaminante (EPA, 2011).

$$R = LADD \cdot SF \quad (6.1)$$

$$LADD = CA \cdot IF \quad (6.2)$$

$$IF = \frac{IR_a \cdot EF \cdot ED \cdot ET}{BW \cdot AT} \quad (6.3)$$

$$SF = \frac{IUR \cdot BW \cdot 1000}{IR_b} \quad (6.4)$$

$$R_{cum} = \sum R_i \quad (6.5)$$

Los riesgos químicos específicos se calcularon considerando la dosis diaria promedio y el factor de pendiente utilizando la **Ecuación 6.1**, donde LADD es la dosis diaria promedio, (mg / (kg · día)) y SF es el factor de pendiente ((kg / día) / mg). El LADD es la inhalación diaria crónica de sustancias cancerígenas y puede calcularse a partir de la concentración del compuesto (CA, mg · m³) y el factor de ingesta (IF, m³ / kg / día, **Ecuación 6.2**). El factor de ingesta se calculó a partir de los parámetros fisiológicos y de exposición específicos de cada edad (**Ecuación 6.3**). El peso corporal (BW) es el peso promedio del cuerpo del receptor (kg); 1000 es el factor de conversión (mg / mg); IR es la frecuencia respiratoria, IR_a es IR expresada como m³ / h e IR_b es IR expresada como m³ / día; la frecuencia de exposición (EF) es el número de exposiciones por año; la duración de la exposición (ED) es la duración de la exposición en años; el tiempo de exposición (ET) es el número de horas por exposición y el tiempo promedio (AT) es el tiempo promedio de exposición durante toda la vida (28.489,5 días de exposición a un carcinógeno).

El factor de pendiente (**Ecuación 6.4**) es una estimación de la probabilidad máxima del individuo para desarrollar un cáncer como resultado de la exposición a ciertos niveles de un

carcinógeno potencial a lo largo de toda su vida (EPA, 2011). Se calculó considerando las unidades de riesgo por inhalación (IUR), derivados de los factores potenciales del cáncer para la exposición por inhalación (EPA, 1998) y los parámetros fisiológicos. Estos parámetros se obtuvieron de Amarillo et al. (2014) para HAPs y del Sistema Integrado de Información de Riesgos (IRIS) de la EPA (2018) para POPs y metales con propiedades carcinogénicas.

Se calculó un riesgo carcinogénico total para cada sitio de muestreo y para cada grupo etario, como la suma de los riesgos parciales de los contaminantes individuales (**Ecuación 6.5**).

El nivel de referencia carcinogénico representa una exposición máxima mayor a $1 \cdot 10^{-6}$, es decir, una ocurrencia superior a 1 en 1 millón de personas. Este valor se calificó como significativo.

6.3 Resultados

6.3.1 Análisis de riesgo carcinogénico en metales

El riesgo carcinogénico calculado para las concentraciones de cada metal cuantificado en $PM_{2.5}$ se presenta en la **Tabla 6.1**. El As fue el metal que representó el riesgo carcinogénico más alto en todas las zonas y períodos analizados, seguido por el Co en zona urbana y para período invernal en zonas periurbana y rural. La sumatoria del riesgo carcinogénico por metales para cada zona y período se muestra en la **Tabla 6.2**. Se observaron valores de riesgo que están en el límite mínimo de riesgo propuesto por EPA (2003), incluso desde los 21 años, para todas las zonas y períodos analizados. Los valores de riesgo, como era de esperar, aumentaron al crecer la edad de la población expuesta. En relación a las zonas de muestreo, en la urbana se observaron los mayores riesgos carcinogénicos. Además, el período estival mostró valores de riesgo más altos que el período invernal, para todas las zonas analizadas.

Tabla 6.1: Riesgo promedio de cáncer por exposición a metales determinados en $PM_{2.5}$.

Zona	Período	Metal					
		As	Be	Cd	Co	Ni	Pb
Urbana	Estival	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-8}$	$9,90 \cdot 10^{-8}$	$7,37 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$
	Invernal	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
Periurbana	Estival	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$6,04 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
	Invernal	$5,09 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$6,08 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$8,36 \cdot 10^{-9}$

(Tabla 6.1 cont.)

Zona	Período	Metal					
		As	Be	Cd	Co	Ni	Pb
Rural	Estival	$9,49 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$4,64 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$
	Invernal	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$6,75 \cdot 10^{-8}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$2,21 \cdot 10^{-8}$	$9,23 \cdot 10^{-9}$

Tabla 6.2: Riesgo total de cáncer por exposición a metales determinados en PM_{2.5}, en diferentes grupos etarios.

Grupos etarios	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Estival	Invernal
< 1	$3,32 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$
1 - < 6	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$8,12 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$
6 - < 11	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$
11 - < 16	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$	$5,11 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-7}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-7}$
16 - < 21	$9,04 \cdot 10^{-7}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-7}$
21 - < 61	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-7}$
61 - < 71	$4,54 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$
71 - < 81	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$
≥ 81	$5,95 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$4,34 \cdot 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$

6.3.2 Análisis de riesgo carcinogénico total por exposición a HAPs

El riesgo de cáncer por exposición a HAPs determinados en PM_{<1} y fase gaseosa se presenta en la **Tabla 6.3**. A diferencia de lo observado con metales, ninguno de los valores de riesgo alcanzó el límite mínimo propuesto por EPA. Los compuestos que presentan mayores valores de riesgo carcinogénico para todas las zonas y períodos analizados fueron Naf y DiB(ah)A, los valores de riesgo más altos corresponden a la zona rural, mientras que en las zonas urbana y periurbana se observaron valores más altos durante el período cálido (**Tabla 6.4**).

Tabla 6.3: Riesgo de cáncer por exposición determinados en PM_{<1} y fase gaseosa.

HAP	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Invernal
Naf	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-9}$	$9,49 \cdot 10^{-9}$	$6,26 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$
Ace	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-11}$	$1,88 \cdot 10^{-11}$
Flu	$1,42 \cdot 10^{-11}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$1,43 \cdot 10^{-11}$	$5,07 \cdot 10^{-11}$	$9,49 \cdot 10^{-11}$
Fen	$3,92 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$6,68 \cdot 10^{-11}$	$8,50 \cdot 10^{-10}$	$4,28 \cdot 10^{-10}$
Ant	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$8,74 \cdot 10^{-12}$	$6,15 \cdot 10^{-12}$	$1,57 \cdot 10^{-11}$	$3,75 \cdot 10^{-11}$
Fla	$2,67 \cdot 10^{-12}$	$3,15 \cdot 10^{-12}$	$1,29 \cdot 10^{-12}$	$7,37 \cdot 10^{-12}$	$1,27 \cdot 10^{-11}$
Pir	$4,40 \cdot 10^{-12}$	$6,56 \cdot 10^{-12}$	$3,71 \cdot 10^{-12}$	$1,13 \cdot 10^{-11}$	$1,11 \cdot 10^{-11}$

(Tabla 6.3 cont.)

HAP	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Invernal
B(a)A	$8,41 \cdot 10^{-11}$	$8,80 \cdot 10^{-11}$	$6,52 \cdot 10^{-11}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-10}$
Cri	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$1,42 \cdot 10^{-10}$	$1,93 \cdot 10^{-10}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$	$5,85 \cdot 10^{-11}$
B(b)F	$2,64 \cdot 10^{-11}$	$6,02 \cdot 10^{-11}$	$3,64 \cdot 10^{-11}$	$7,90 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$
B(k)F	$3,67 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$	$8,62 \cdot 10^{-10}$	$2,60 \cdot 10^{-10}$	$3,23 \cdot 10^{-10}$
B(a)P	$2,38 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$2,95 \cdot 10^{-10}$	$5,19 \cdot 10^{-10}$	$7,53 \cdot 10^{-10}$
DiB(ah)A	$8,56 \cdot 10^{-10}$	$1,98 \cdot 10^{-9}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$
B(ghi)P	$1,10 \cdot 10^{-11}$	$2,06 \cdot 10^{-11}$	$1,71 \cdot 10^{-11}$	$2,33 \cdot 10^{-11}$	$1,76 \cdot 10^{-11}$

Tabla 6.4: Riesgo total de cáncer por exposición a HAPs determinados en $PM_{<1}$ y fase gaseosa, en diferentes grupos etarios.

Grupos etarios	Zona Urbana		Zona Periurbana		Zona Rural
	Estival	Invernal	Estival	Invernal	Invernal
< 1	$2,45 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-10}$	$1,61 \cdot 10^{-10}$	$2,64 \cdot 10^{-10}$
1 - < 6	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$7,59 \cdot 10^{-10}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$9,86 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$
6 - < 11	$3,28 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$2,46 \cdot 10^{-9}$	$2,16 \cdot 10^{-9}$	$3,53 \cdot 10^{-9}$
11 - < 16	$5,16 \cdot 10^{-9}$	$2,61 \cdot 10^{-9}$	$3,88 \cdot 10^{-9}$	$3,39 \cdot 10^{-9}$	$5,56 \cdot 10^{-9}$
16 - < 21	$6,66 \cdot 10^{-9}$	$3,37 \cdot 10^{-9}$	$5,00 \cdot 10^{-9}$	$4,38 \cdot 10^{-9}$	$7,18 \cdot 10^{-9}$
21 - < 61	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$8,50 \cdot 10^{-9}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$1,81 \cdot 10^{-8}$
61 - < 71	$3,34 \cdot 10^{-8}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$3,60 \cdot 10^{-8}$
71 - < 81	$3,88 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$4,18 \cdot 10^{-8}$
≥ 81	$4,38 \cdot 10^{-8}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$3,29 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$	$4,72 \cdot 10^{-8}$

En $PM_{>2.5}$, los compuestos que mayores riesgos individuales presentaron fueron Naf, Fen, B(a)P y DiB(ah)A (**Tabla 6.5**), que presentan altas concentraciones en esta fracción de PM (ver **Capítulo 3**). Los valores de riesgo carcinogénico total más altos se observaron durante el período estival, tanto en la zona urbana como en la periurbana, en coincidencia con las mayores concentraciones encontradas en ese período (**Tabla 6.6**).

Tabla 6.5: Riesgo de cáncer por exposición a HAPs determinados en $PM_{>2.5}$.

HAP	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Naf	$7,77 \cdot 10^{-9}$	$3,99 \cdot 10^{-8}$	$9,41 \cdot 10^{-9}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$
Ace	$7,90 \cdot 10^{-11}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$	$8,10 \cdot 10^{-11}$	$1,71 \cdot 10^{-10}$
Flu	$8,79 \cdot 10^{-12}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$	$2,87 \cdot 10^{-9}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$
Fen	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$3,08 \cdot 10^{-10}$	$7,56 \cdot 10^{-10}$	$3,90 \cdot 10^{-10}$
Ant	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$2,03 \cdot 10^{-10}$
Fla	$1,22 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-10}$

(Tabla 6.5 cont.)

HAP	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal
Pir	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$5,78 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-10}$
B(a)A	$4,02 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$3,09 \cdot 10^{-9}$	$5,42 \cdot 10^{-9}$
Cri	$8,79 \cdot 10^{-11}$	$5,28 \cdot 10^{-11}$	$3,58 \cdot 10^{-10}$	$9,79 \cdot 10^{-11}$
B(b)F	$1,76 \cdot 10^{-9}$	-	$1,82 \cdot 10^{-9}$	$3,01 \cdot 10^{-10}$
B(k)F	$2,64 \cdot 10^{-9}$	$3,39 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$5,28 \cdot 10^{-9}$
B(a)P	$1,19 \cdot 10^{-8}$	-	$3,70 \cdot 10^{-8}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$
DiB(ah)A	$9,24 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$3,12 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$
B(ghi)P	$3,84 \cdot 10^{-9}$	$7,28 \cdot 10^{-9}$	$4,89 \cdot 10^{-9}$	$5,56 \cdot 10^{-9}$

Tabla 6.6: Riesgo total de cáncer por exposición a HAPs determinados en $PM_{>2.5}$, en diferentes grupos etarios.

Grupos etarios	Zona Urbana		Zona Periurbana	
	Estival	Invernal	Estival	Invernal
< 1	$2,19 \cdot 10^{-9}$	$9,57 \cdot 10^{-10}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$9,62 \cdot 10^{-10}$
1 - < 6	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$5,86 \cdot 10^{-9}$	$9,35 \cdot 10^{-9}$	$5,89 \cdot 10^{-9}$
6 - < 11	$2,93 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$
11 - < 16	$4,61 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-8}$	$3,22 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-8}$
16 - < 21	$5,95 \cdot 10^{-8}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	$4,16 \cdot 10^{-8}$	$2,62 \cdot 10^{-8}$
21 - < 61	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$6,58 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$6,62 \cdot 10^{-8}$
61 - < 71	$2,98 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$
71 - < 81	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
≥ 81	$3,91 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$

6.3.3 Análisis de riesgo por exposición a POPs

En relación al riesgo de exposición a POPs determinados en $PM_{<1}$ y fase gaseosa, ningún valor supera el límite propuesto por EPA de $1 \cdot 10^{-6}$ (Tabla 6.7). Los compuestos que presentaron mayores valores individuales de riesgo carcinogénico para esta fracción particulada, fueron el PCB 105 y el b-HCH, los cuales forman parte de los dos grupos con mayores concentraciones de POPs, según se observó en el **Capítulo 4**. Por otro lado, los valores de riesgo carcinogénico total para estos compuestos no superaron los límites sugeridos por EPA (Tabla 6.8).

Tabla 6.7: Riesgo de cáncer por exposición a POPs determinados en $PM_{<1}$ y fase gaseosa de la zona rural.

POP	Riesgo Promedio
α-HCH	$2,47 \cdot 10^{-9}$
β-HCH	$3,42 \cdot 10^{-9}$

(Tabla 6.7 cont.)

POP	Riesgo Promedio
γ -HCH	$2,11 \cdot 10^{-9}$
Heptacloro	$1,65 \cdot 10^{-9}$
Clordanos	$1,60 \cdot 10^{-10}$
Dieldrín	$3,00 \cdot 10^{-9}$
PCB 114	$4,45 \cdot 10^{-11}$
PCB 105	$5,88 \cdot 10^{-9}$
DDT	$3,41 \cdot 10^{-11}$

Tabla 6.8: Riesgo total de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{<1} y fase gaseosa de la zona rural, en diferentes grupos etarios.

Grupos etarios	Σ POPs
< 1	$2,76 \cdot 10^{-10}$
1 - < 6	$1,69 \cdot 10^{-9}$
6 - < 11	$3,69 \cdot 10^{-9}$
11 - < 16	$5,82 \cdot 10^{-9}$
16 - < 21	$7,51 \cdot 10^{-9}$
21 - < 61	$1,90 \cdot 10^{-8}$
61 - < 71	$3,77 \cdot 10^{-8}$
71 - < 81	$4,37 \cdot 10^{-8}$
≥ 81	$4,94 \cdot 10^{-8}$

En la fracción de PM_{>2.5}, los POPs con mayores riesgos individuales fueron compuestos del grupo de HCHs (Tabla 6.9), los cuales presentaron altas concentraciones en esta fracción de acuerdo al Capítulo 4. Los valores de riesgo carcinogénico total tampoco superaron los valores mínimos propuestos por EPA (Tabla 6.10); los mayores valores también correspondieron al período estival.

Tabla 6.9: Riesgo de cáncer por exposición a POPs determinados en PM_{>2.5} de la zona rural.

POP	Zona Rural	
	Estival	Invernal
α -HCH	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$
β -HCH	$8,46 \cdot 10^{-9}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$
γ -HCH	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$8,16 \cdot 10^{-9}$
Heptacloro	$4,93 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-10}$
Hepta epóxido	-	$1,18 \cdot 10^{-10}$
Clordanos	$5,13 \cdot 10^{-10}$	$9,19 \cdot 10^{-10}$
Dieldrín	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$7,58 \cdot 10^{-9}$
DDE	$6,41 \cdot 10^{-11}$	-
PCB 114	$9,23 \cdot 10^{-10}$	$8,92 \cdot 10^{-10}$

(Tabla 6.9 cont.)

POP	Zona Rural	
	Estival	Invernal
PCB 105	-	$1,54 \cdot 10^{-10}$
DDT	$4,14 \cdot 10^{-10}$	$4,05 \cdot 10^{-10}$
PCB 189	-	-

Tabla 6.10: Riesgo total de cáncer por exposición a POPs determinados en $PM_{>2.5}$ de la zona rural, en diferentes grupos etarios.

Grupos etarios	Período Estival	Período Invernal
< 1	$4,94 \cdot 10^{-10}$	$3,44 \cdot 10^{-10}$
1 - < 6	$3,03 \cdot 10^{-9}$	$2,11 \cdot 10^{-9}$
6 - < 11	$6,62 \cdot 10^{-9}$	$4,61 \cdot 10^{-9}$
11 - < 16	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$7,25 \cdot 10^{-9}$
16 - < 21	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$9,36 \cdot 10^{-9}$
21 - < 61	$3,40 \cdot 10^{-8}$	$2,37 \cdot 10^{-8}$
61 - < 71	$6,75 \cdot 10^{-8}$	$4,70 \cdot 10^{-8}$
71 - < 81	$7,83 \cdot 10^{-8}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$
≥ 81	$8,85 \cdot 10^{-8}$	$6,16 \cdot 10^{-8}$

6.4 Discusión

Los riesgos de cáncer asociados a exposición por inhalación de metales resultaron estar en niveles preocupantes de acuerdo a lo establecido por EPA (2011) ya que, en adultos mayores, una persona o más por cada 1.000.000 corre riesgo de contraer cáncer como consecuencia de la exposición a metales dentro de las viviendas. Sin embargo, estos valores fueron menores a los encontrados por Mateos et al. (2018), quienes analizaron los niveles de riesgo de cáncer asociados a la inhalación de metales en ambientes externos de Córdoba. Esto implica que las personas están menos expuestas dentro de sus hogares que en ambientes externos. Nuestros resultados también son menores a los reportados por Colman Lerner et al. (2018) y Zhou et al. (2014), quienes analizaron los riesgos de cáncer asociados a la inhalación de metales en ambientes internos de industrias. Srithawirat et al. (2016), por el contrario, estudiaron metales en PM_{10} colectado en ambientes internos y externos en Phitsanulok, Tailandia y reportan valores menores a los encontrados en el presente trabajo. Aunque es necesario tener en cuenta que los riesgos por inhalación de metales son menores a aquellos debidos a exposición dérmica y por ingestión (Ferreira Baptista y De Miguel, 2005; Du et al, 2013), está demostrado que no hay niveles de exposición a compuestos

carcinogénicos que no posean una pequeña pero cuantificable probabilidad de generar respuestas carcinogénicas. Sin embargo, mientras que en ambientes externos las personas están más afectadas por elementos provenientes de la corteza terrestre, tales como Mn y Ba (Ferreira Baptista y De Miguel, 2005), en los ambientes internos los elementos que mayor riesgo carcinogénico representan son de origen antropogénico.

El riesgo de cáncer por inhalación de HAPs calculado en cada grupo etario no excedió el límite máximo propuesto por EPA (2003) de $1 \cdot 10^{-6}$ en el $PM_{<1}$. Sin embargo, algunos de los valores establecidos son sólo un orden de magnitud inferior, lo cual implica que una persona de cada 10 millones corre el riesgo de padecer cáncer debido a la exposición de HAPs en el interior de su vivienda. Para $PM_{>2.5}$ hubo rangos etarios con riesgo significativo de padecer cáncer. De acuerdo a estudios previos, los HAPs asociados a PM juegan un rol importante en los efectos por exposición a contaminantes orgánicos (Bartös et al., 2009). Los valores de riesgo de cáncer encontrados para HAPs son similares a los calculados por Bartös et al. (2009). En ambientes internos nuestros valores son mayores a los reportados por Oliveira et al. (2016) en instituciones preescolares de Portugal y similares a los valores calculados para ambientes industriales en La Plata, Argentina (Colman Lerner et al., 2018). De la misma manera, los resultados de este estudio son menores a los encontrados por Amarillo et al. (2014) en ambientes externos de la ciudad de Córdoba, debido a las menores concentraciones de HAPs registradas en ambientes internos. Si bien los mayores contribuyentes al riesgo carcinogénico son los HAPs con mayor cantidad de anillos (Bartös et al., 2009; Oliveira et al., 2016), en este trabajo también se destacaron algunos compuestos de dos o tres anillos, probablemente debido a sus altas concentraciones en las fracciones de PM analizadas, tal como se observa en el **Capítulo 3**. Respecto de los períodos analizados, los mayores valores de riesgo carcinogénico correspondieron al período estival, coincidiendo con las mayores concentraciones de HAPs.

Los valores de riesgo carcinogénico asociados a la inhalación de POPs no excedieron los límites propuestos por EPA. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que muchos de los POPs están todavía en estudio y por lo tanto las consecuencias para la salud aún no son claras. Además, se estima que los mayores riesgos asociados a estos compuestos se deben a la ingestión a través de los alimentos (Bartös et al., 2009) y no a la inhalación. Los valores encontrados en el presente estudio son similares a los reportados por Wang et al. (2013) para exposiciones en ambientes internos en Guangzhou (China). Además, los POPs individuales que presentaron los mayores valores de riesgo carcinogénico fueron los HCHs y los PCBs,

de manera similar a los resultados informados por otros autores (Bartös et al., 2009). Si bien ambos grupos de compuestos están prohibidos en Argentina, son los POPs que se encuentran aún en mayores concentraciones (ver **Capítulo 4**).

Es importante destacar que los valores de riesgo calculados podrían haber sido subestimados, debido a que la inhalación fue la única fuente de exposición tenida en cuenta para el análisis. De este modo, las exposiciones debidas a ingestión y contacto dérmico podrían aumentar los valores informados. Asimismo, tampoco se consideraron posibles sinergias entre compuestos que pueden aumentar los niveles de carcinogenicidad.

6.5 Conclusiones

- En general, el período estival presentó los mayores valores de riesgo en todas las zonas de muestreo coincidiendo con el período de mayor concentración total de compuestos.
- El metal que mayor riesgo de cáncer presentó fue el As, un elemento catalogado por EPA en el grupo A1 (carcinogénico).
- Los HAPs con mayores valores de riesgo carcinogénico individual fueron el Naf y el DiB(ah)A, el primero por las elevadas concentraciones en que se encuentra en el ambiente y el segundo por su elevada toxicidad.
- Los PCBs y los HCHs resultaron ser los POPs con mayores riesgos carcinogénicos, también debido a que son los más abundantes.
- Si bien los valores de riesgo carcinogénico en ningún caso superaron los límites propuestos por EPA, los resultados representan una contribución importante para las evaluaciones de riesgos en la salud humana, ya que la exposición a PM es una de las principales causas sospechada de causar cáncer. Estos valores deben considerarse al momento de analizar los riesgos totales de las personas, teniendo en cuenta ambientes laborales, internos y externos.

Capítulo 7: Conclusiones generales y Consideraciones finales

El presente trabajo tuvo como objetivo general la caracterización de los principales contaminantes asociados a material particulado presente en el interior de viviendas ubicadas en diferentes zonas de la provincia de Córdoba y la evaluación de su capacidad genotóxica, para luego estimar el riesgo de exposición de las personas a dichos compuestos. Los resultados obtenidos permitieron llegar a las siguientes conclusiones y consideraciones:

- Los valores de PM en ambientes internos en las zonas analizadas no superaron los estándares establecidos por la OMS de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire inhalado cada 24 h de exposición.
- Los análisis de composición elemental del PM, así como el análisis de factores de enriquecimiento, sugirieron un origen tanto interno de partículas como también una posible contribución de partículas desde el exterior a través de ventanas y puertas, principalmente durante el período estival.
- La contribución de fuentes internas y externas de HAPs variaron con la temperatura ambiente ya que durante el período frío en el que las aberturas se mantienen cerradas predominaron las fuentes de emisión internas de HAPs, mientras que, durante el período cálido, en el que las puertas y ventanas permanecen más tiempo abiertas, predominaron las fuentes de emisión externas.
- La presencia y concentración de POPs en los ambientes internos reveló concentraciones relativamente altas de pesticidas que están actualmente prohibidos o restringidos en Argentina. Esto podría deberse a su alta persistencia en el ambiente, así como a un posible uso ilegal.
- De acuerdo a los resultados de genotoxicidad, se observó que el aire muestreado durante el período estival en la zona periurbana resultó ser de menor calidad, especialmente para el PM más fino y fase gaseosa.
- Se encontraron mayores niveles de genotoxicidad en muestras colectadas en el período estival, especialmente para el PM más fino y fase gaseosa, proveniente de la zona periurbana.
- Los valores de riesgo carcinogénico asociados a la inhalación de los compuestos analizados demuestran que la exposición en ambientes internos podría constituirse en un riesgo crónico para la salud de las personas que los habitan cuando los tiempos de exposición son prolongados, por lo que es necesario considerarlos a la hora de realizar análisis de riesgo.

-
- Aunque las concentraciones de compuestos inorgánicos y orgánicos en el aire resultaron ser relativamente bajas y no representaron un riesgo severo para sus habitantes, es necesario estudiar las otras vías de exposición (dérmica e ingestión) para poder conocer los riesgos reales de exposición a dichos contaminantes.
 - El mantener las ventanas cerradas durante la época invernal protege a sus habitantes de las fuentes de contaminación externas, que de acuerdo a estudios previos son más tóxicas que los contaminantes generados internamente, siempre y cuando no haya fumadores o quema de biomasa dentro de las viviendas.
 - Las actividades que resultaron más importantes en la generación de PM en los ambientes internos fueron la frecuencia de limpieza, la presencia de mascotas, la cantidad de ocupantes, la altura respecto del suelo y la distancia a áreas verdes. Estos factores pueden afectar directa o indirectamente las concentraciones de contaminantes, generando posibles efectos perjudiciales para la salud de sus habitantes.
 - Algunos hábitos que pueden ayudar a controlar la presencia y concentración de compuestos potencialmente dañinos para la salud en las viviendas son la limpieza semanal, la ausencia de mascotas y la disminución del uso de aerosoles y aromatizadores.
 - Se espera que los datos obtenidos en el presente trabajo contribuyan a estimar el riesgo de exposición de los habitantes de zonas urbanas o rurales en la provincia de Córdoba.

Referencias Bibliográficas

- Abou-Chakra, O. R. A., Joyeux, M., Nerriere, E., Strub, M. P., & Zmirou-Navier, D. (2007). Genotoxicity of organic extracts of urban airborne particulate matter: an assessment within a personal exposure study. *Chemosphere*, 66(7), 1375-1381.
- Abt, E., Suh, H. H., Allen, G., & Koutrakis, P. (2000). Characterization of indoor particle sources: A study conducted in the metropolitan Boston area. *Environmental health perspectives*, 108(1), 35.
- Achad, M., López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Tirao, G., & Toselli, B. M. (2014). Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. *Atmospheric environment*, 92, 522-532.
- Adam, M., Schikowski, T., Carsin, A. E., Cai, Y., Jacquemin, B., Sanchez, M., ... & Al Kanani, Z. (2015). Adult lung function and long-term air pollution exposure. ESCAPE: a multicentre cohort study and meta-analysis. *European Respiratory Journal*, 45(1), 38-50.
- Addo, W., van Pul, J., Bidleman, T. F., Brorström-lundén, E., Builtjes, P. J., Dutchak, S., ... & van Dijk, H. F. (1999). Atmospheric Transport and Deposition of Pesticides: An Assessment of Current Knowledge. *Water, Air and Soil Pollution*, 115(1-4), 245.
- Adgate, J. L., Willis, R. D., Buckley, T. J., Chow, J. C., Watson, J. G., Rhoads, G. G., & Lioy, P. J. (1998). Chemical mass balance source apportionment of lead in house dust. *Environmental science & technology*, 32(1), 108-114.
- AFAC (2017). Flota circulante en Argentina. Asociación de Fábricas Argentinas de Componentes. Argentina, 11 pp.
- Alink, G. M., Smit, H. A., Van Houdt, J. J., Kolkman, J. R., & Boleij, J. S. M. (1983). Mutagenic activity of airborne particulates at non-industrial locations. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 116(1), 21-34.
- Allen, J. G., McClean, M. D., Stapleton, H. M., Nelson, J. W., & Webster, T. F. (2007). Personal exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in residential indoor air. *Environmental science & technology*, 41(13), 4574-4579.

Alloway, B. J., & Steinnes, E. (1999). Anthropogenic additions of cadmium to soils. En: McLaughlin M.J., Singh, B.R. (Ed.). *Cadmium in soils and plants* (pp. 97-123). Kluwer Academic Publications, Springer, Dordrecht.

Alves, C., Pio, C., & Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35(32), 5485-5496.

Amarillo, A. C., & Carreras, H. (2016). Quantifying the influence of meteorological variables on particle-bound PAHs in urban environments. *Atmospheric Pollution Research*, 7(4), 597-602.

Amarillo, A. C., Busso, I. T., & Carreras, H. (2014). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban environments: health risk assessment by age groups. *Environmental pollution*, 195, 157-162.

Anderson, H. R. (2009). Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, 43(1), 142-152.

Arencibia, D., L. Rosario, J. Morffi and D. Curveco (2009). "Estrategias en las evaluaciones genotóxicas." *Retel* 23(3): 23-40.

Astoviza, M. J., Cappelletti, N., Bilos, C., & Colombo, J. C. (2013). Concentración de pesticidas organoclorados en aire del sur de la cuenca del Plata: un año de muestreo. *AUGMDOMUS*, 5.

Astoviza, M. J., Cappelletti, N., Bilos, C., Migoya, M. C., & Colombo, J. C. (2016). Massive airborne Endosulfan inputs related to intensive agriculture in Argentina's Pampa. *Chemosphere*, 144, 1459-1466.

ATSDR (1992). Toxicological profile for Thallium. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (1994) Toxicological profile for Chlordane. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2002). Toxicological profile for Beryllium. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2005) Toxicological profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2005). Toxicological profile for Zinc. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2007). Toxicological profile for Barium and Barium Compounds. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR, (2010). Toxicological profile for Boron. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2012). Toxicological profile for Manganese. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2017). Toxicological profile for Molybdenum. U.S. of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., & Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution*, 60(3-4), 279-300.

Balasubramanian, R., & Lee, S. S. (2007). Characteristics of indoor aerosols in residential homes in urban locations: a case study in Singapore. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(8), 981-990.

Bartös, T., Čupr, P., Klánová, J., & Holoubek, I. (2009). Which compounds contribute most to elevated airborne exposure and corresponding health risks in the Western Balkans? *Environment international*, 35(7), 1066-1071.

Bermudez, G. M. A. (2011). *Respuesta de Usnea amblyoclada (Müll. Arg.) y Triticum aestivum L. a la contaminación por metales pesados en Córdoba, Argentina. Relación con la composición elemental de suelos superficiales y material particulado atmosférico* (Doctoral dissertation, Tesis Doctoral Universidad Nacional de Córdoba, 2011. (306 pp.)).

Bocca, B., Caimi, S., Smichowski, P., Gómez, D., & Caroli, S. (2006). Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358(1-3), 255-264.

Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M. J., Kreiner, A., Calvo, E. J., & Negri, R. M. (2003). Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment*, 37(8), 1135-1147.

Boletín Oficial de la Provincia de Córdoba (2017). Resolución N°105. Ministerio de Agua, Ambiente y Servicios Públicos. Córdoba, Argentina.

Bouvier, G., Blanchard, O., Momas, I., & Seta, N. (2006). Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: a French pilot study. *Science of the total environment*, 366(1), 74-91.

Bräuner, E. V., Mayer, P., Gunnarsen, L., Vorkamp, K., & Raaschou-Nielsen, O. (2011). Occurrence of organochlorine pesticides in indoor dust. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(3), 522-526.

Buschini, A., Cassoni, F., Anceschi, E., Pasini, L., Poli, P., & Rossi, C. (2001). Urban airborne particulate: genotoxicity evaluation of different size fractions by mutagenesis tests on microorganisms and comet assay. *Chemosphere*, 44(8), 1723-1736.

Butte, W., & Heinzow, B. (2002). Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 175, 1-46.

Caricchia, A. M., Chiavarini, S., & Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33(23), 3731-3738.

Carreras, H. A., & Pignata, M. L. (2001). Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen *Usnea amblyoclada*. *Environmental Pollution*, 111(1), 45-52.

Carreras, H. A., Wannaz, E. D., & Pignata, M. L. (2009). Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the province of Córdoba, Argentina. *Environmental pollution*, 157(1), 117-122.

Carreras, H. A., Calderón-Segura, M. E., Gómez-Arroyo, S., Murillo-Tovar, M. A., & Amador-Muñoz, O. (2013). Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. *Environmental pollution*, 178, 403-410.

Cattaneo, A., Fermo, P., Urso, P., Perrone, M. G., Piazzalunga, A., Tarlassi, J., ... & Cavallo, D. M. (2016). Particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbon sources and determinants in residential homes. *Environmental pollution*, 218, 16-25.

Chao, C. Y., & Wong, K. K. (2002). Residential indoor PM₁₀ and PM_{2.5} in Hong Kong and the elemental composition. *Atmospheric Environment*, 36(2), 265-277.

Chen, T. M., Kuschner, W. G., Shofer, S., & Gokhale, J. (2007). Outdoor air pollution: overview and historical perspective. *The American journal of the medical sciences*, 333(4), 230-234.

Chen, X., Zhang, L. W., Huang, J. J., Song, F. J., Zhang, L. P., Qian, Z. M., ... & Chen, K. X. (2016). Long-term exposure to urban air pollution and lung cancer mortality: A 12-year cohort study in Northern China. *Science of The Total Environment*, 571, 855-861.

Chithra, V. S., & Nagendra, S. S. (2014). Impact of outdoor meteorology on indoor PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ concentrations in a naturally ventilated classroom. *Urban Climate*, 10, 77-91.

Chiu, C. P., Lin, Y. S., & Chen, B. H. (1997). Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food. *Chromatographia*, 44(9-10), 497-504.

Choi, H., & Spengler, J. (2014). Source attribution of personal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbon mixture using concurrent personal, indoor, and outdoor measurements. *Environment international*, 63, 173-181.

Cifuentes, L. A., Vega, J., Köpfer, K., & Lave, L. B. (2000). Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(8), 1287-1298.

Claxton, L. D., Matthews, P. P., & Warren, S. H. (2004). The genotoxicity of ambient outdoor air, a review: Salmonella mutagenicity. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 567(2), 347-399.

Collins, A. R. (2004). The comet assay for DNA damage and repair. *Molecular biotechnology*, 26(3), 249.

Colman Lerner, J. E., Elordi, M. L., Orte, M. A., Giuliani, D., de los Angeles Gutierrez, M., Sanchez, E., ... & Porta, A. A. (2018). Exposure and risk analysis to particulate matter, metals, and polycyclic aromatic hydrocarbon at different workplaces in Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(9), 8487-8496.

Costa, D. L., & Dreher, K. L. (1997). Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environmental health perspectives*, 105(Suppl 5), 1053.

Das, B. S., & Thomas, G. H. (1978). Fluorescence detection in high performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 50(7), 967-973.

De Miranda, R. M., de Fatima Andrade, M., Fornaro, A., Astolfo, R., de Andre, P. A., & Saldiva, P. (2012). Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air quality, atmosphere & health*, 5(1), 63-77.

Delgado-Saborit, J. M., Stark, C., & Harrison, R. M. (2011). Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. *Environment International*, 37(2), 383-392.

Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Robledo C.W. InfoStat versión 2018. Centro de Transferencia InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>

Dingle, P., Williams, D., Runciman, N., & Tapsell, P. (1999). Pesticides in homes in Western Australia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 62(3), 309-314.

Dionex Corporation (2009). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tap Water Using On-Line Solid-Phase Extraction Followed by HPLC with UV and Fluorescence Detections, Application Note 213, LPN 2128. Sunnyvale, CA.

Dong, M., Locke, D. C., & Ferrand, E. (1976). High pressure liquid chromatographic method for routine analysis of major parent polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter. *Analytical chemistry*, 48(2), 368-372.

Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Ju, X., Hao, H., & Yin, S. (2013). Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 299-309.

EC PAH WG (2001) European Commission Polycyclic Aromatic Compounds Working Group: ambient air pollution by polycyclic aromatic compounds (PAHs)—position paper. European Commission, Brussels.

EPA (1987). Compendium of methods for the determination of air pollutants in indoor air. EPA/600/8-87/014. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, U.S.A.

EPA (1998). Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities. United States Environmental Protection Agency.

EPA (2003). EPA's Report on the environment. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.

EPA (2007). Note to Reader. Endosulfan Readers Guide. Nov 16. EPA-HQ-OPP-2002-0262-0057.

EPA (2009). Exposure assessment tools and models, Estimation Programs Interface (epi) Suite, ver. 4.0. Environmental Protection Agency, Exposure Assessment Branch. Washington, D.C., U. S.A.

EPA (2011). Exposure factors handbook. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.

EPA (2013). Regional screening level (RSL) summary table (TR= $1\text{E}-6$, HQ= 1). Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.

EPA (2018). Indoor Air quality. Environmental Protection Agency. Washington, USA. Web: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq>. Visitado el 20/07/2018.

Evans, J. (2003). Introducción al análisis de riesgos ambientales. Instituto Nacional de Ecología. Mexico.

Fang, G. C., & Zheng, Y. C. (2014). Diurnal ambient air particles, metallic elements dry deposition, concentrations study during year of 2012–2013 at a traffic site. *Atmospheric Environment*, 88, 39-46.

Ferreira-Baptista, L., & De Miguel, E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, 39(25), 4501-4512.

Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, application. Academic Press, San Diego.

Fromme, H., Oddoy, A., Piloty, M., Krause, M., & Lahrz, T. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. *Science of the total environment*, 217(1-2), 165-173.

Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhardt, H., Oddoy, A., & Rüdén, H. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of the Total Environment*, 326(1-3), 143-149.

Fromme, H., Twardella, D., Dietrich, S., Heitmann, D., Schierl, R., Liebl, B., & Rüdén, H. (2007). Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area. *Atmospheric Environment*, 41(4), 854-866.

Fujiwara, F. G., Gómez, D. R., Dawidowski, L., Perelman, P., & Faggi, A. (2011). Metals associated with airborne particulate matter in road dust and tree bark collected in a megacity (Buenos Aires, Argentina). *Ecological Indicators*, 11(2), 240-247.

Gai, N., Pan, J., Tang, H., Chen, S., Chen, D., Zhu, X., ... & Yang, Y. (2014). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils from Ruorgai high altitude prairie, east edge of Qinghai-Tibet Plateau. *Science of the Total Environment*, 478, 90-97.

Galarneau, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139-8149.

Gao, Y., Arimoto, R., Duce, R. A., Lee, D. S., & Zhou, M. Y. (1992). Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D4), 3767-3777.

Gao, J., Jian, Y., Cao, C., Chen, L., & Zhang, X. (2015). Indoor emission, dispersion and exposure of total particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons during cooking. *Atmospheric Environment*, 120, 191-199.

García Ferreyra, M. F., & Carreras Arancibia, H. A. (2008). Análisis de la genotoxicidad de material particulado recolectado en dos ciudades de la Provincia de Córdoba, Argentina, mediante el ensayo de micronúcleos. *Theoria*, 17(1), 33-40.

García-Jares, C., Regueiro, J., Barro, R., Dagnac, T., & Llompart, M. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 567-597.

Ghio, A. J. (2004). Biological effects of Utah Valley ambient air particles in humans: a review. *Journal of Aerosol Medicine*, 17(2), 157-164.

Gratz, L. D., Bagley, S. T., Leddy, D. G., Johnson, J. H., Chiu, C., & Stommel, P. (2000). Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*, 74(1-2), 37-46.

Greenbaum, D. (2003). A historical perspective on the regulation of particles. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 66(16-19), 1493-1498.

Guthrie Jr, G. D. (1997). Mineral properties and their contributions to particle toxicity. *Environmental Health Perspectives*, 105(Suppl 5), 1003.

Gutiérrez, H., Romieu, I., Corey, G., & Fortoul, T. (1997). Contaminación del aire, riesgos para la salud. *El Manual Moderno*. México, DF: 4-5.

Han, Y., Qi, M., Chen, Y., Shen, H., Liu, J., Huang, Y., ... & Xing, B. (2015). Influences of ambient air PM_{2.5} concentration and meteorological condition on the indoor PM_{2.5} concentrations in a residential apartment in Beijing using a new approach. *Environmental pollution*, 205, 307-314.

Harrison, R. M., Smith, D. J. T., & Luhana, L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 825-832.

Harrison, R. M., Tilling, R., Romero, M. S. C., Harrad, S., & Jarvis, K. (2003). A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment*, 37(17), 2391-2402.

Harrison, R. M., Hester, R. E., & Querol, X. (Eds.). (2016). Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health. Royal Society of Chemistry.

He, J., Fan, S., Meng, Q., Sun, Y., Zhang, J., & Zu, F. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: distributions, sources and meteorological influences. *Atmospheric Environment*, 89, 207-215.

He, C., Miljevic, B., Crilley, L. R., Surawski, N. C., Bartsch, J., Salimi, F., ... & Ayoko, G. A. (2016). Characterisation of the impact of open biomass burning on urban air quality in Brisbane, Australia. *Environment international*, 91, 230-242.

Hsiao, W. W., Mo, Z. Y., Fang, M., Shi, X. M., & Wang, F. (2000). Cytotoxicity of PM 2.5 and PM 2.5–10 ambient air pollutants assessed by the MTT and the Comet assays. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 471(1), 45-55.

Hu, X., Zhang, Y., Ding, Z., Wang, T., Lian, H., Sun, Y., & Wu, J. (2012). Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2. 5 in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 57, 146-152.

IARC (1999). Dichloromethane. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. International Agency for Research on Cancer. 71 (1), 251-315.

IARC (2013). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 109. Outdoor air pollution. Lyon: International Agency for Research on Cancer, France.

INDEC. (2010). Censo 2010. Resultados Previsionales. [en línea] Recuperado de <http://www.indec.gov.ar/>

IPCS (2000). ICSC: 0058, Dichloromethane. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, abril de 2017.

IPCS (2006). ICSC: 0279, Hexane. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, abril de 2000.

IPCS (2008). ICSC: 0355, Diethyl ether. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, mayo de 2002.

Izhar, S., Goel, A., Chakraborty, A., & Gupta, T. (2016). Annual trends in occurrence of submicron particles in ambient air and health risk posed by particle bound metals. *Chemosphere*, 146, 582-590.

Jacobson, M. Z. (2002). Atmospheric pollution: history, science, and regulation. Cambridge University Press.

Janssen, N. A., Van Mansom, D. F., Van Der Jagt, K., Harssema, H., & Hoek, G. (1997). Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment*, 31(8), 1185-1193.

Jellesen, M. S., Rasmussen, A. A., & Hilbert, L. R. (2006). A review of metal release in the food industry. *Materials and Corrosion*, 57(5), 387-393.

Jones, N. C., Thornton, C. A., Mark, D., & Harrison, R. M. (2000). Indoor/outdoor relationships of particulate matter in domestic homes with roadside, urban and rural locations. *Atmospheric Environment*, 34(16), 2603-2612.

Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer Science & Business Media.

Kado, N. Y., Colome, S. D., Kleinman, M. T., Hsieh, D. P., & Jaques, P. (1994). Indoor-outdoor concentrations and correlations of PM₁₀-associated mutagenic activity in nonsmokers' and asthmatics' homes. *Environmental science & technology*, 28(6), 1073-1078.

Katsoyiannis, A., Terzi, E., & Cai, Q. Y. (2007). On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*, 69(8), 1337-1339.

Kingham, S., Briggs, D., Elliott, P., Fischer, P., & Lebre, E. (2000). Spatial variations in the concentrations of traffic-related pollutants in indoor and outdoor air in Huddersfield, England. *Atmospheric Environment*, 34(6), 905-916.

Korc, M. E., & Sáenz, R. (1999). Monitoreo de la calidad del aire en América Latina. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente—OMS Lima.

Kouimtzi, T. y Samara, C. (1995). Airborne Particulate Matter. The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1st Edn.

Koutrakis, P., y Spengler, J. D. (1987). Source apportionment of ambient particles in Steubenville, OH using specific rotation factor analysis. *Atmospheric Environment* (1967), 21(7), 1511-1519.

Koutrakis, P., Briggs, S. L., & Leaderer, B. P. (1992). Source apportionment of indoor aerosols in Suffolk and Onondaga Counties, New York. *Environmental Science & Technology*, 26(3), 521-527.

Krstulovic, A. M., Rosie, D. M., & Brown, P. R. (1976). Selective monitoring of polynuclear aromatic hydrocarbons by high pressure liquid chromatography with a variable wavelength detector. *Analytical chemistry*, 48(9), 1383-1386.

Krugly, E., Martuzevicius, D., Sidaraviciute, R., Ciuzas, D., Prasauskas, T., Kauneliene, V., ... & Kliucininkas, L. (2014). Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. *Atmospheric environment*, 82, 298-306.

Lau, C., Fiedler, H., Hutzinger, O., Schwind, K. H., & Hosseinpour, J. (1997). Levels of selected organic compounds in materials for candle production and human exposure to candle emissions. *Chemosphere*, 34(5-7), 1623-1630.

Li, C. S. (1994). Elemental composition of residential indoor PM₁₀ in the urban atmosphere of Taipei. *Atmospheric Environment*, 28(19), 3139-3144.

Li, C. S., & Ro, Y. S. (2000). Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei. *Atmospheric Environment*, 34(4), 611-620.

Li, C. T., Lin, Y. C., Lee, W. J., & Tsai, P. J. (2003). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere. *Environmental Health Perspectives*, 111(4), 483.

Li, C., Fu, J., Sheng, G., Bi, X., Hao, Y., Wang, X., & Mai, B. (2005). Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China. *Building and Environment*, 40(3), 329-341.

Li, Q., Loganath, A., Seng Chong, Y., Tan, J., & Philip Obbard, J. (2006). Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69(21), 1987-2005.

Li, Z., Wen, Q., & Zhang, R. (2017). Sources, health effects and control strategies of indoor fine particulate matter (PM_{2.5}): A review. *Science of the Total Environment*, 586, 610-622.

Liaud, C., Millet, M., & Le Calvé, S. (2015). An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor. *Talanta*, 131, 386-394.

Liu, Y., Zhu, L., & Shen, X. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China. *Environmental science & technology*, 35(5), 840-844.

Long, C. M., Suh, H. H., Kobzik, L., Catalano, P. J., Ning, Y. Y., & Koutrakis, P. (2001). A pilot investigation of the relative toxicity of indoor and outdoor fine particles: in vitro effects of endotoxin and other particulate properties. *Environmental Health Perspectives*, 109(10), 1019.

López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G., & Toselli, B. M. (2011). Elemental concentration and source identification of PM₁₀ and PM_{2.5} by SR-XRF in Córdoba City, Argentina. *Atmospheric Environment*, 45(31), 5450-5457.

Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, J. S., Shafer, M. M., DeMinter, J. T., & Weinstein, J. P. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental science & technology*, 39(3), 826-836.

Lung, S. C., Kao, M. C., & Hu, S. C. (2003). Contribution of incense burning to indoor PM₁₀ and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons under two ventilation conditions. *Indoor air*, 13(2), 194.

Madureira, J., Paciência, I., & Fernandes, E. D. O. (2012). Levels and indoor–outdoor relationships of size-specific particulate matter in naturally ventilated Portuguese schools. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 75(22-23), 1423-1436.

Maroni, M., Seifert, B., & Lindvall, T. (Eds.). (1995). Indoor air quality: a comprehensive reference book (Vol. 3). Elsevier.

Masters G. M. (1998) Introduction to Environmental Engineering and Science, Second Edition. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.

Mateos, A. C., Amarillo, A. C., Carreras, H. A., & González, C. M. (2018). Land use and air quality in urban environments: Human health risk assessment due to inhalation of airborne particles. *Environmental research*, 161, 370-380.

Matsumoto, Y., Sakai, S., Kato, T., Nakajima, T., & Satoh, H. (1998). Long-term trends of particulate mutagenic activity in the atmosphere of Sapporo. 1. Determination of mutagenic

activity by the conventional tester strains TA98 and TA100 during an 18-year period (1974–1992). *Environmental science & technology*, 32(18), 2665-2671.

McGranahan, G., & Murray, F. (2003). *Air pollution and health in rapidly developing countries*. Earthscan.

Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Kukučka, P., Vojta, Š., Kalina, J., Čupr, P., & Klánová, J. (2016). Seasonality and indoor/outdoor relationships of flame retardants and PCBs in residential air. *Environmental pollution*, 218, 392-401.

Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., & Turrio-Baldassarri, L. (2007). Relationships between indoor and outdoor air pollution by carcinogenic PAHs and PCBs. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9518-9529.

Metcalf, T. L., & Metcalfe, C. D. (1997). The trophodynamics of PCBs, including mono- and non-ortho congeners, in the food web of North-Central Lake Ontario. *Science of the Total Environment*, 201(3), 245-272.

Miglioranza, K. S., Aizpún de Moreno, J. E., & Moreno, V. J. (2003). Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 22(4), 712-717.

Miyamae, Y., Yamamoto, M., Sasaki, Y. F., Kobayashi, H., Igarashi-Soga, M., Shimoi, K., & Hayashi, M. (1998). Evaluation of a tissue homogenization technique that isolates nuclei for the in vivo single cell gel electrophoresis (comet) assay: a collaborative study by five laboratories. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 418(2), 131-140.

Møller, P., L. E. Knudsen, S. Loft and H. Wallin (2000). "The comet assay as a rapid test in biomonitoring occupational exposure to DNA-damaging agents and effect of confounding factors." *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention* 9(10): 1005-1015.

Monaci, F., & Bargagli, R. (1997). Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 100(1-2), 89-98.

Morawska, L., Afshari, A., Bae, G. N., Buonanno, G., Chao, C. Y. H., Hänninen, O., ... & Salthammer, T. (2013). Indoor aerosols: from personal exposure to risk assessment. *Indoor air*, 23(6), 462-487.

Morawska, L., Ayoko, G. A., Bae, G. N., Buonanno, G., Chao, C. Y. H., Clifford, S., ... & Mazaheri, M. (2017). Airborne particles in indoor environment of homes, schools, offices and aged care facilities: The main routes of exposure. *Environment international*, 108, 75-83.

Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., & Rico, E. (2002). Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996–1998. *Journal of Aerosol Science*, 33(1), 91-102.

Naumova, Y. Y., Eisenreich, S. J., Turpin, B. J., Weisel, C. P., Morandi, M. T., Colome, S. D., ... & Kwon, J. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the US. *Environmental Science & Technology*, 36(12), 2552-2559.

Nordberg, G. F., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (Eds.). (2014). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Fourth Edition. Volume I: General Considerations. Academic press.

Ny, M. T., & Lee, B. K. (2011). Size distribution of airborne particulate matter and associated metallic elements in an urban area of an industrial city in Korea. *Aerosol and Air Quality Research*, 11(6), 643-653.

Oh, S. M., Kim, H. R., Park, Y. J., Lee, S. Y., & Chung, K. H. (2011). Organic extracts of urban air pollution particulate matter (PM2. 5)-induced genotoxicity and oxidative stress in human lung bronchial epithelial cells (BEAS-2B cells). *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 723(2), 142-151.

Oke, T. R., & Cleugh, H. A. (1987). Urban heat storage derived as energy balance residuals. *Boundary-Layer Meteorology*, 39(3), 233-245.

Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., do Carmo Pereira, M., & Morais, S. (2016). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of preschool environments (3–5 years old children). *Environmental Pollution*, 208, 382-394.

OMS (2000). Air Quality Guidelines for Europe. In Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization (WHO). Air Quality Publications, European Series, N° 91, Second Edition, Copenhagen.

OMS (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre: actualización mundial 2005. World Health Organization.

OMS (2010). Environment and health risks: a review of the influence and effects of social inequalities. World Health Organization (WHO). Europe. DK-2100 Copenhagen, Denmark.

OMS (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution: REVIHAAP project: final technical report. World Health Organization.

OMS (2016). *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden disease*. Organización Mundial de la Salud. Geneva, Suiza.

OPS (2006). Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental. *Características generales de los plaguicidas organoclorados*. Organización Panamericana de la Salud.

Ozkaynak, H., Xue, J. S. J. W. L. P. E. J. P., Spengler, J., Wallace, L., Pellizzari, E., & Jenkins, P. (1996). Personal exposure to airborne particles and metals: results from the Particle TEAM study in Riverside, California. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 6(1), 57-78.

Pastuszka, J. S., Rogula-Kozłowska, W., & Zajusz-Zubek, E. (2010). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168(1-4), 613-627.

Peltonen, K., & Kuljukka, T. (1995). Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 93-108.

Pernigotti, D., Belis, C. A., & Spanò, L. (2016). SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmospheric Pollution Research*, 7(2), 307-314.

Perrino, C., Tofful, L., & Canepari, S. (2016). Chemical characterization of indoor and outdoor fine particulate matter in an occupied apartment in Rome, Italy. *Indoor Air*, 26(4), 558-570.

Phalen, R. F., & Phalen, R. N. (2013). Introduction to air pollution science. *A public health perspective*, Jones and Bartlett Learning, Burlington Google Scholar.

Pope III, C. A. (2004). Air pollution and health-good news and bad. *New England journal of medicine*, 351(11), 1132-1133.

Prahalad, A. K., Soukup, J. M., Inmon, J., Willis, R., Ghio, A. J., Becker, S., & Gallagher, J. E. (1999). Ambient air particles: effects on cellular oxidant radical generation in relation to particulate elemental chemistry. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 158(2), 81-91.

Qian, J., Peccia, J., & Ferro, A. R. (2014). Walking-induced particle resuspension in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 89, 464-481.

Quijano-Parra, A., Quijano Vargas, M. J., & Henao Martínez, J. A. (2010). Caracterización fisicoquímica del material particulado fracción respirable PM_{2.5} en Pamplona-Norte de Santander-Colombia. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8(1).

Ramos de Rainho, C., Machado Corrêa, S., Luiz Mazzei, J., Alessandra Fortes Aiub, C., & Felzenszwalb, I. (2013). Genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-derived in respirable airborne particulate matter collected from urban areas of Rio de Janeiro (Brazil). *BioMed research international*, 2013.

Ramos-Herrera, S., Bautista-Margulis, R., & Valdez-Manzanilla, A. (2010). Estudio estadístico de la correlación entre contaminantes atmosféricos y variables meteorológicas en la zona norte de Chiapas, México. *Universidad y ciencia*, 26(1), 65-80.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., De Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., ... & Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40(4), 771-785.

Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., & Ronco, A. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the total Environment*, 348(1-3), 199-210.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., & Rogge, W. F. (2006a). Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D3).

Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricke, A., & Rogge, W. F. (2006b). Source apportionment of molecular markers and organic aerosol 1. Polycyclic

aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental science & technology*, 40(24), 7803-7810.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental science & technology*, 27(4), 636-651.

Romero, H., Salgado, M., & Smith, P. (2010). Cambios climáticos y climas urbanos: Relaciones entre zonas termales y condiciones socioeconómicas de la población de Santiago de Chile. *Revista invi*, 25(70), 151-179.

Ruder, A. M., Hein, M. J., Hopf, N. B., & Waters, M. A. (2013). Mortality among 24,865 workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs) in three electrical capacitor manufacturing plants: a ten-year update. *International journal of hygiene and environmental health*, 217(2-3), 176-187.

Sangiorgi, G., Ferrero, L., Ferrini, B. S., Porto, C. L., Perrone, M. G., Zangrando, R., ... & Bolzacchini, E. (2013). Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices. *Atmospheric environment*, 65, 205-214.

Sasaki, Y. F., Tsuda, S., Izumiyama, F., & Nishidate, E. (1997). Detection of chemically induced DNA lesions in multiple mouse organs (liver, lung, spleen, kidney, and bone marrow) using the alkaline single cell gel electrophoresis (Comet) assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 388(1), 33-44.

Satsangi, P. G., Yadav, S., Pipal, A. S., & Kumbhar, N. (2014). Characteristics of trace metals in fine (PM_{2.5}) and inhalable (PM₁₀) particles and its health risk assessment along with in-silico approach in indoor environment of India. *Atmospheric environment*, 92, 384-393.

Schauer, C., Niessner, R., & Pöschl, U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental science & technology*, 37(13), 2861-2868.

Schifter, I.; López Salinas, E. 1998. Usos y abusos de las gasolinas. ISBN 968-16-5723-3. Fondo de Cultura Económica, México.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). Chemistry of the atmospheric aqueous phase. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 337407. Khan et al., 2010

Sharma, H., Jain, V. K., & Khan, Z. H. (2007). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, 66(2), 302-310.

Sienra, M.R., Rosazza, N. G., & Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric research*, 75(4), 267-281.

Silva, J. D., de Freitas, T. R., Marinho, J. R., Speit, G., & Erdtmann, B. (2000). An alkaline single-cell gel electrophoresis (comet) assay for environmental biomonitoring with native rodents. *Genetics and Molecular Biology*, 23(1), 241-245.

Srithawirat, T., Latif, M. T., & Sulaiman, F. R. (2016). Indoor PM 10 and its heavy metal composition at a roadside residential environment, Phitsanulok, Thailand. *Atmósfera*, 29(4), 311-322.

Szulejko, J. E., Kim, K. H., Brown, R. J., & Bae, M. S. (2014). Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 40-48.

Tames, M.F.; Tavera Busso, I.; Carreras, H.A. (2019). Método Optimizado para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a material particulado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 3 (35).

Tao, S., Wang, Y., Wu, S., Liu, S., Dou, H., Liu, Y., ... & Xing, B. (2007). Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric boundary layer of Beijing in winter. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9594-9602.

Tavera Busso, I., Mateos, A. C., Amarillo, A. C., & Carreras, H. (2017). Histological changes in lung tissues related with sub-chronic exposure to ambient urban levels of PM2.5 in Córdoba, Argentina. *Atmospheric Environment*, 167, 616-624.

Thatcher, T. L., & Layton, D. W. (1995). Deposition, resuspension, and penetration of particles within a residence. *Atmospheric Environment*, 29(13), 1487-1497.

Tombesi, N., Pozo, K., & Harner, T. (2014). Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 170-178.

Tong, Z., Chen, Y., Malkawi, A., Adamkiewicz, G., & Spengler, J. D. (2016). Quantifying the impact of traffic-related air pollution on the indoor air quality of a naturally ventilated building. *Environment international*, 89, 138-146.

Tovalin, H., Valverde, M., Morandi, M. T., Blanco, S., Whitehead, L., & Rojas, E. (2006). DNA damage in outdoor workers occupationally exposed to environmental air pollutants. *Occupational and environmental medicine*, 63(4), 230-236.

Ugranli, T., Gungormus, E., Kavcar, P., Demircioglu, E., Odabasi, M., Sofuoglu, S. C., ... & Sofuoglu, A. (2016). POPs in a major conurbation in Turkey: ambient air concentrations, seasonal variation, inhalation and dermal exposure, and associated carcinogenic risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22), 22500-22512.

UNEP (2004). Chemicals. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, United Nation Environment Programme.

UNEP (2006) Informe del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes sobre la labor realizada en su segunda reunión. Perfil de riesgos del lindano. Noviembre de 2006, Ginebra, Suiza

UNEP (2007). Guía para el Plan de Vigilancia Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes. Génova, Suiza.

UNEP (2009) Global monitoring report under the global monitoring plan for effectiveness evaluation UNEP/POPS/COP.4/33 Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Fourth Meeting, Geneva, 4–8 May 2009, p. 20.

UNEP (2011). Una enmienda al anexo A, aprobada por la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes en su quinta reunión (Decisión SC-5/3).

Valverde, M., & Rojas, E. (2009). Environmental and occupational biomonitoring using the Comet assay. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 681(1), 93-109.

Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W. G., Majewski, M. S., Yates, S. R., Reeves, G. L., ... & Van der Linden, A. M. A. (1999). Emission of pesticides into the air. In *Fate of*

Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment (pp. 195-218). Springer, Dordrecht.

Vasconcellos, P. C., Souza, D. Z., Ávila, S. G., Araújo, M. P., Naoto, E., Nascimento, K. H., ... & Behrentz, E. (2011). Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. *Atmospheric environment*, 45(32), 5770-5777.

Vellosi, R., Vannucchi, C., Bianchi, F., Fiorio, R., Rosellini, D., Ciacchini, G., ... & Bronzetti, G. (1994). Mutagenic activity and chemical analysis of airborne particulates collected in Pisa (Italy). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 52(3), 465-473.

Villalobos-Pietrini, R., Amador-Muñoz, O., Waliszewski, S., Hernández-Mena, L., Munive-Colín, Z., Gómez-Arroyo, S., ... & Frías-Villegas, A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ in southwest Mexico City. *Atmospheric Environment*, 40(30), 5845-5857.

Wang, W., Huang, M. J., Wu, F. Y., Kang, Y., Wang, H. S., Cheung, K. C., & Wong, M. H. (2013). Risk assessment of bioaccessible organochlorine pesticides exposure via indoor and outdoor dust. *Atmospheric environment*, 77, 525-533.

Wannaz, E. D., Carreras, H. A., Pérez, C. A., & Pignata, M. L. (2006). Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of the Total Environment*, 361(1-3), 267-278.

Watson, J. G., & Chow, J. C. (2000). Reconciling urban fugitive dust emissions inventory and ambient source contribution estimates: Summary of current knowledge and needed research. *DRI document*, (6110.4), 240.

Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric environment*, 35(32), 5525-5536.

Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.

Whitmore, R. W., Immerman, F. W., Camann, D. E., Bond, A. E., Lewis, R. G., & Schaum, J. L. (1994). Non-occupational exposures to pesticides for residents of two US cities. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 26(1), 47-59.

Wurl, O., & Obbard, J. P. (2005). Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore. *Atmospheric Environment*, 39(38), 7207-7216.

Yakovleva, E., Hopke, P. K., & Wallace, L. (1999). Receptor modeling assessment of particle total exposure assessment methodology data. *Environmental Science & Technology*, 33(20), 3645-3652.

Yocom, J.E. (1982). Indoor-outdoor airquality relationships – a critical review, *Journal of Air Pollution Control Association*, 32: 500–520.

Yu, K. P., Yang, K. R., Chen, Y. C., Gong, J. Y., Chen, Y. P., Shih, H. C., & Lung, S. C. (2015). Indoor air pollution from gas cooking in five Taiwanese families. *Building and Environment*, 93, 258-266.

Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., & De la Guardia, M. (2009). Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 1216(15), 2972-2983.

Zereini, F. & Wiseman, C.L.S (Ed.) (2010). *Urban airborne particulate matter. Origin, chemistry, fate and health impacts*. Springer. ISBN: 9783642122774.

Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., & Wang, X. (2008). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 153(3), 594-601.

Zhang, H., Xie, J., Yoshino, H., Yanagi, U., Hasegawa, K., Kagi, N., & Lian, Z. (2016). Thermal and environmental conditions in Shanghai households: Risk factors for childhood health. *Building and Environment*, 104, 35-46.

Zhou, P., Guo, J., Zhou, X., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., & Lin, K. (2014). PM_{2.5}, PM₁₀ and health risk assessment of heavy metals in a typical printed circuit boards manufacturing workshop. *Journal of Environmental Sciences*, 26(10), 2018-2026.

Zhu, L., Takahashi, Y., Amagai, T., & Matsushita, H. (1997). Highly sensitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air. *Talanta*, 45(1), 113-118.

Zhu, C. S., Cao, J. J., Shen, Z. X., Liu, S. X., Zhang, T., Zhao, Z. Z., ... & Zhang, E. K. (2012). Indoor and outdoor chemical components of PM_{2.5} in the rural areas of Northwestern China. *Aerosol Air Qual. Res*, 12, 1157-1165.

Zúñiga Venegas, L. A., R. Marcos Dauder and A. Creus Capdevila (2009). Optimizaciones metodológicas del ensayo del cometa y su aplicación en biomonitorización humana, Universitat Autònoma de Barcelona.

Zwoździak, A., Sówka, I., Krupińska, B., Zwoździak, J., & Nych, A. (2013). Infiltration or indoor sources as determinants of the elemental composition of particulate matter inside a school in Wrocław, Poland? *Building and Environment*, 66, 173-180.

Anexos

Anexo 1: Encuesta para relevamiento de características de los hogares muestreados

Ambiente

- Tipo de hogar: casa (presencia de patio / presencia de garaje) / departamento (piso: / vista a la calle / presencia de balcón)
- Cuarto en el que se dejan los muestreadores: living / living-comedor / cocina-comedor / living-cocina-comedor / otro, cuál?.....
- Distancia a la fuente emisora de contaminación: mts
- Tipo de fuente emisora de contaminación: tráfico vehicular / cultivos / industrias
- Nivel de emisión de la fuente emisora de contaminación: bajo / medio / alto
- Distancia a áreas verdes: mts

Ocupación en el hogar

- Número de ocupantes:
- Presencia de niños (0 a 5 años): si / no
- Presencia de mascotas: cuáles?
cuántas?
- Presencia de fumadores: cuántas personas?
cuántos cigarrillos por día? leve < 10 x día / moderado = 11 a 19 x día / grave > 20 x día
- Presencia de plantas: no / algunas / varias / muchas
- Actividades principales en el hogar:
.....

Características edilicias

- Tipo de cocina: eléctrica / a gas natural / a gas de garrafa / a leña / otra, cuál?
- Tipo de calefacción: eléctrica / a gas natural / a gas de garrafa / a leña: salamandra u hogar / kerosene / otra, cuál?
- Estructura de la casa: madera / cemento / Durlock / otra, cuál?
- Presencia de aire acondicionado: cuántas hs se utiliza x día?
qué tipo de aire es? frío / frío-calor
- Presencia de extractor en la cocina: si / no
- Presencia de ventana en la cocina: si / no
- Edad aproximada del edificio:

-
- Tipo de suelo del hogar: cerámica / azulejos / otro, cuál?
 - Superficie de la casa: m²?
 - Presencia de garaje / guardado de motos dentro de la casa.

Actividades en el hogar

- Principales tipos de cocción: fritura / horno / tostado / guisado / grillado / hervor / otros, cuáles?
- Hs x día en las que se encuentran los habitantes circulando en el hogar:
- Electrodomésticos: computadora / impresora / microondas / heladera / televisión / lavarropas / secador de pelo / otros, cuáles?
- Utilización de: aceites esenciales / velas aromáticas / sahumerios / vaporización de aromáticos / otro, cuál?
cuántas hs x semana?

Limpieza y ventilación

- Frecuencia de limpieza: semanal / mensual / diaria
- Frecuencia de ventilación: cuántas hs x día aproximadamente?
- Orientación de las ventanas:
- Productos utilizados para limpiar:
- Uso de aerosoles: insecticida / sanitizante de aire / otros, cuáles?.....

Anexo 2: Tablas de Autovectores correspondientes al Capítulo 4

Tabla 4.1A: Valores de autovectores del PCA de cada vivienda con respecto a los POPs analizados en $PM_{<1}$ y fase gaseosa.

Variable	e1	e2
Σ HCH	0,18	0,61
Σ DDT	0,4	-0,30
Σ END	0,32	0,30
Σ CLO	0,47	-0,18
Σ Otros POPs	0,54	-0,16
Σ PCB	0,40	0,42
Σ PBDE	0,19	-0,46

Tabla 4.2A: Valores de autovectores del PCA de cada vivienda con respecto a los POPs analizados en $PM_{>2,5}$.

Variable	e1	e2
Σ HCH	0,47	0,28
Σ DDT	0,48	-0,23
Σ END	0,32	0,50
Σ CLO	0,37	-0,47
Σ Otros POPs	0,38	-0,46
Σ PCB	0,40	0,44
